

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-089463
 (43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 C08L 65/00
 H01L 21/027
 // C08L 45/00

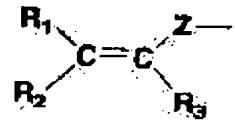
(21)Application number : 10-258836 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (22)Date of filing : 11.09.1998 (72)Inventor : AOSO TOSHIAKI

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a film endurance rate and a resist profile against deep ultraviolet rays, especially, ArF excimer laser beams and to eliminate image defects by using a specified resin, a polyfunctional enol ether compound, a low molecular-weight compound, a low molecular-weight carboxylic acid, an N-containing basic compound, and a surfactant.

SOLUTION: This positive resist composition to be used comprises (A) a compound to be allowed to emit an acid by irradiation with activated rays or radiation, (B) a polycycloolefin resin having alicyclic groups and carboxylic groups on the main chain, (C) a compound having ≥ 2 groups represented by the formula, (D) a cyclic aliphatic carboxylic acid having a molecular weight of $\leq 1,000$ or an organic carboxylic acid having a naphthalene ring, (E) an N-containing basic compound, and (F) a fluorine-containing and/or silicone type surfactant. In the formula, each of R₁-R₃ is an H atom or an optionally substituted alkyl or cycloalkyl group and the 2 groups of them may combine with each other to form a cyclic structure having 3-8 C or a hetero atom; and Z is a -O-, -S-, -SO₂- or -NH-.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-89463

(P2000-89463A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/039

識別記号

5 0 1

F I

マークコード(参考)

6 0 1

G 0 3 F 7/039

5 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

6 0 1

4 J 0 0 2

H 0 1 L 21/027

45/00

// C 0 8 L 45/00

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 59 頁)

(21) 出願番号

特願平10-258836

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に
対して、特に残膜率、レジストプロファイルが優れ、現
像欠陥の問題を生じないポジ型レジスト組成物を提供す
ることである。

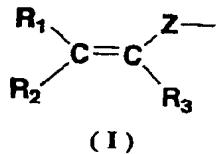
【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発
生する化合物、主鎖に脂環式基とカルボキシル基を有す
る樹脂、特定の構造のエノールエーテル基を少なくとも
2個有する化合物、含窒素塩基性化合物、及びフッ素系
及び/又はシリコン系界面活性剤を含有するポジ型レジ
スト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂、(C) 下記一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物、(D) 含窒素塩基性化合物、及び(E) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

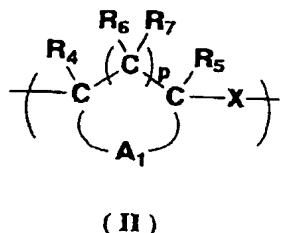


一般式(I)中、R₁～R₃は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。またR₁～R₃の内の2つが結合して3～8個の炭素原子あるいはヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。Zは-O-、-S-、-SO₂-又は-NH-基を示す。

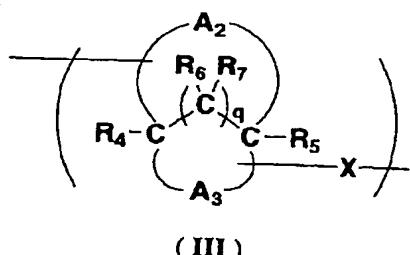
【請求項2】 (B) 成分の樹脂が、更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (B) 成分の樹脂が、一般式(II)又は(III)で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、カルボキシル基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



【化3】



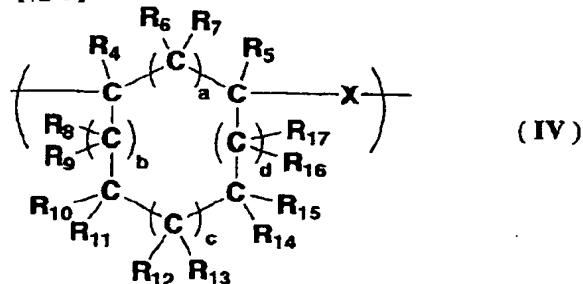
一般式(II)、(III)中、R₁～R₃は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、-CO-O-R₃₈基又はカルボキシ基を表し、R₁～R₃のう

10 0もしくは1～4の整数を表す。

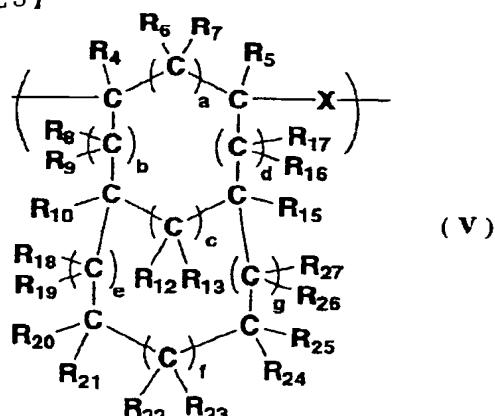
【請求項4】

一般式(IV)又は(VIII)で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位が、一般式(IV)～(VIII)で表される繰り返し構造単位であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】

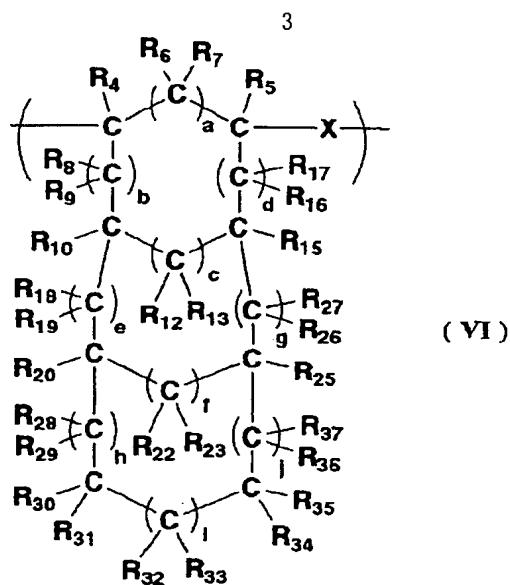


【化5】



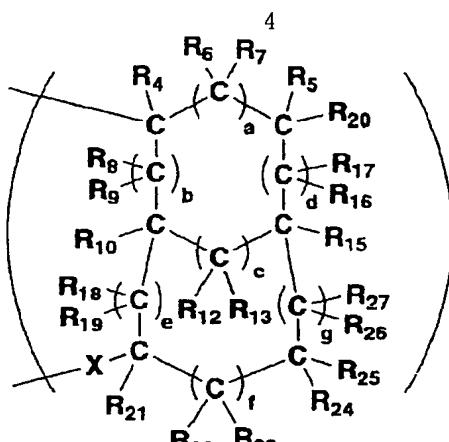
【化6】

40

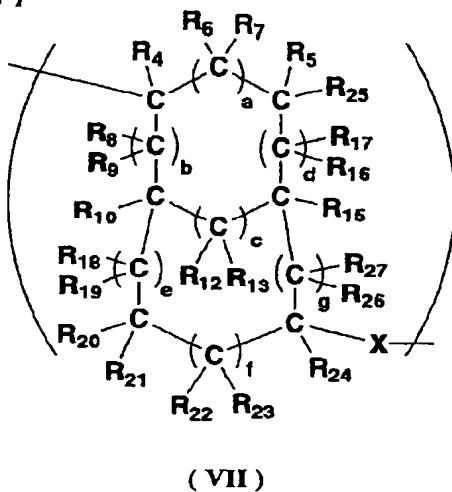


*

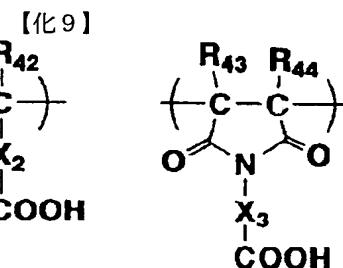
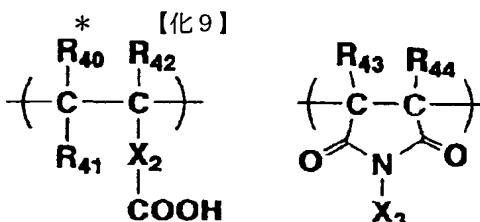
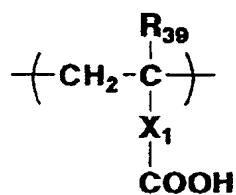
10



【化7】



【化8】

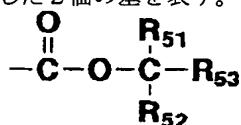


一般式 (IX) ~ (XI) 中、 $\text{R}_{39} \sim \text{R}_{40}$ 、 $\text{R}_{42} \sim \text{R}_{44}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、 R_{41} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{38}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}_{45} \text{R}_{46}$ を表す。 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は、各々独立に、単結合、置換基を有していてもよい2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアル

キレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$
 $\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{48}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{49}-\text{R}_{50}-$ を表す。 R_{38} は、請求項 3 に記載のものと同義である。 $\text{R}_{45} \sim \text{R}_{46}$ 、 R_{49} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{45} 、 R_{46} が結合して環

を形成してもよい。 $R_{47} \sim R_{48}$ 、 R_{50} は、各々独立に、単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基、もしくはこれらがエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに形成した2価の基を表す。

*



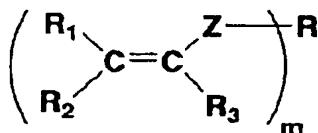
(XII)

一般式(XII)、(XIII)中、 $R_{51} \sim R_{53}$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基もしくはアルコキシカルボニル基を表し、 R_{54} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。但し、式(XII)の $R^{51} \sim R^{53}$ の内、少なくとも2つは水素原子以外の基である。また式(XII)の $R^{51} \sim R^{53}$ の内の2つ、又は式(XIII)の $R^{51} \sim R^{54}$ の内の2つが結合して3～8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

【請求項7】 (B) 成分の樹脂が、水酸基を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 (C) 成分の化合物が、下記一般式(XIV)で示される化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化11】



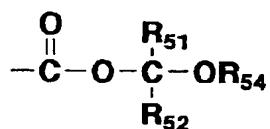
(XIV)

一般式(XIV)中、 $R_1 \sim R_3$ 、Zは各々請求項1に記載のものと同義である。Rはヘテロ原子を含んでもよい、m価のアルキレン基、m価のシクロアルキレン基あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせて得られるm価の基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに2価以上の連結基を形成してもよい。mは2以上の整数を表す。

【請求項9】 (B) 成分の樹脂と(C)成分の化合物が塗膜形成時に熱により架橋してアルカリ現像液に対し不溶化し、その(B)成分の樹脂と(C)成分の化合物の架橋物が活性光線又は放射線の照射時に発生した酸により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が向上することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

* 【請求項6】 (B) 成分の樹脂が、一般式(XII)又は(XIII)で表される基を有することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化10】



(XIII)

【請求項10】 露光光源として、220nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは220nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関する

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、今まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用してきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSIに向けた微細加工」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】 特にArFエキシマレーザーが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザ露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノ

ボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学增幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環はArFエキシマレーザー光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかつた。

【0004】レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0005】元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5.2.1.0.2.6]デカンジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.02.6]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基、が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペニル基、ジシクロペニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシリ基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0006】さらに特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、WO97-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基又はメンチル誘導体基を有する化合物が好ましい

ことが開示されている。

【0007】上記のようなレジスト性能とは別に、リソグラフィープロセスに起因する欠陥(空隙)の発生が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。例えば、現像欠陥は、一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存气体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われており(平野ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996))、ウエファーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良(サイエンスフォーラム社出版、ULSI製造コンタミネーションコントロール技術, 41(1992)、参照)や溶存气体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の濡れ性を向上させ気泡脱離を促進する工夫やノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた(薄島ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996))。ところが、非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学增幅系レジストの現像欠陥を低減するためには、これらの方法では十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処していいのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親和性を向上させると残膜率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

【0008】さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたKrF用ポジ型化学增幅系レジストでは、例えばProc. SPIE 1672, 46, (1992)、Proc. SPIE 2438, 551, (1995)、Proc. SPIE , 2438, 563(1995)、Proc. SPIE 1925, 14, (1993)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8. No. 4, 535(1995)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 5. No. 1, 207(1992)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8. No. 4, 561(1995)、Jpn. J. Appl. Phys. 33, 7023(1994)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学增幅系レジストにアミンを添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844

号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等、記載の塩基性化合物等に多く開示されており公知である。

【0009】しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたA r F用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、非芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、露光光源として、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光を用いた場合、残膜率、レジストプロファイルが優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

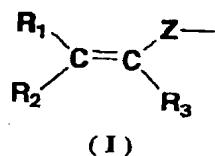
[0 0 1 1]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の構造の樹脂と特定の構造の多官能のエノールエーテル化合物、更に含窒素塩基性化合物及び特定の界面活性剤を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

【0012】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂、(C) 下記一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物、(D) 含窒素塩基性化合物、及び(E) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

[0013]

[化12]



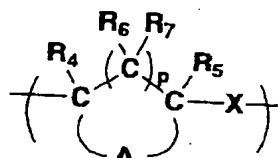
【0014】一般式(I)中、 $R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。また $R_1 \sim R_3$ の内の2つが結合して3～8個の炭素原子あるいはヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。 Z は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-NH-$ 基を示す。

(2) (B) 成分の樹脂が、更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) (B) 成分の樹脂が、一般式 (II) 又は (II-I) で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、カルボキシル基を有することを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

[0015]

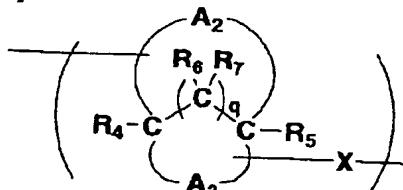
[化13]



(II)

[0016]

【化 1 4】



(III)

【0017】一般式 (II)、(III) 中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-OR_{38}$ 基又はカルボキシ基を表し、 $R_4 \sim R_7$ のうち少なくとも 2 つが結合し、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 個のアルキレン基を形成してもよい。 R_{38} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアルケニル基、もしくは酸の作用により分解する基を表す。A₁ ~ A₃ は、各々独立に、置換基を有していてもよい 2 倍のアルキレン基、アルケニレン基、又は单環もしくは多環のシクロアルキレン基を表す。X は単結合、2 倍のアルキレン基、アルケニレン基、又は $-SO_2-$ 基を表し、p、q は、各々独立に、0 もしくは 1 ~ 4 の整数を表す。

(4) 一般式 (II) 又は (III) で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位が、一般式 (IV) ~ (VI II) で表される繰り返し構造単位であることを特徴とする前記 (3) に記載のポジ型レジスト組成物。

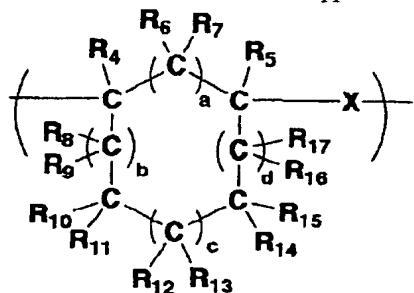
[0018]

【化15】

(7)

特開2000-89463

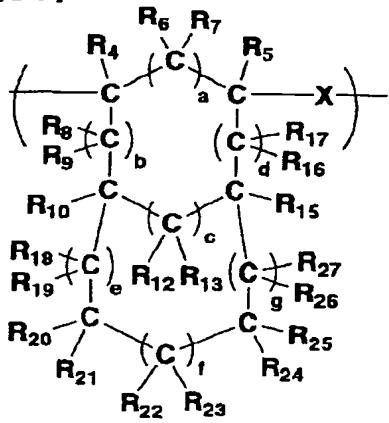
11



(IV)

[0019]

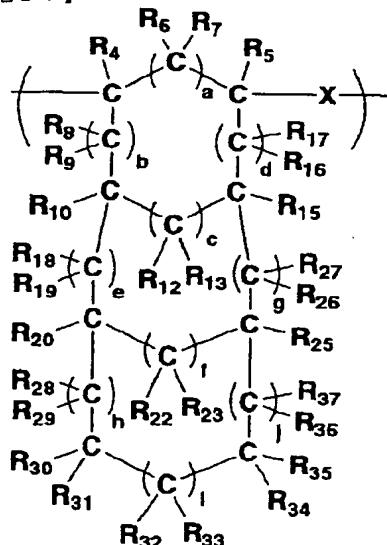
[化16]



(V)

[0020]

[化17]

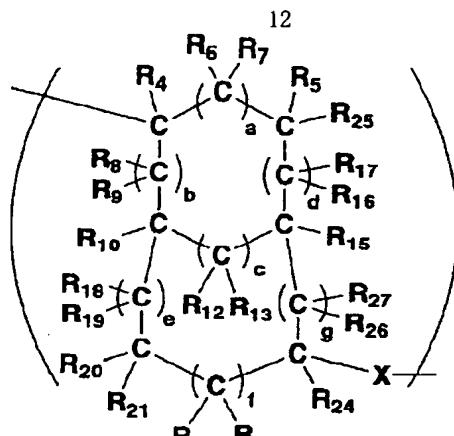


(VI)

[0021]

[化18]

10

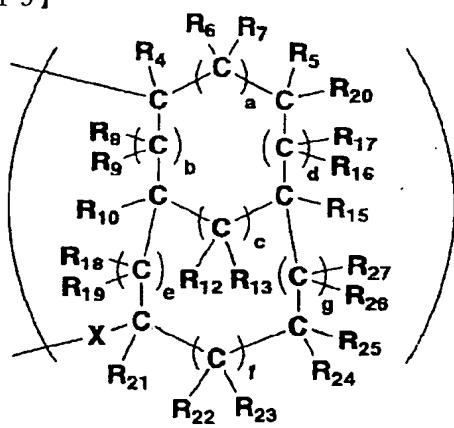


(VII)

[0022]

[化19]

20



(VIII)

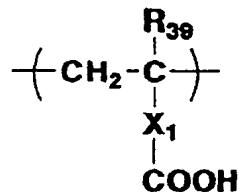
30

【0023】一般式(IV)～(VIII)中、R₄～R₇、R₃₈、Xは各々前記(3)に記載のものと同義である。R₈～R₃₇は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、-CO-OR₃₈基、又はカルボキシ基を表す。a～jは、各々独立に、0もしくは1～4の整数を表す。また、式(IV)におけるR₄～R₁₇の内の少なくとも2つ、式(V)、式(VII)及び式(VIII)におけるR₄～R₁₀、R₁₂～R₁₅、R₂₁～R₂₇の内の少なくとも2つ、あるいは式(VI)におけるR₄～R₁₀、R₁₂～R₁₃、R₁₅～R₂₀、R₂₂～R₂₅、R₂₈～R₃₇の内の少なくとも2つが結合し、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～5個のアルキレン基を形成してもよい。

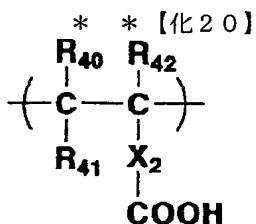
(5) (B) 成分の樹脂が、下記一般式(IX)、(X)又は(XI)で表されるカルボキシル基を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1つに記載のポジ型レジスト組成物。

50

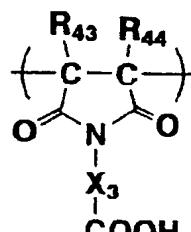
【0024】



(IX)

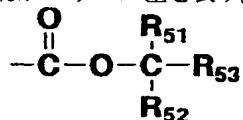


(X)



(XI)

【0025】一般式 (IX) ~ (XI) 中、 $\text{R}_{39} \sim \text{R}_{40}$ 、 $\text{R}_{42} \sim \text{R}_{44}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、 R_{41} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{39}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ を表す。 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は、各々独立に、単結合、置換基を有していてもよい2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{48}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{49}-\text{R}_{50}-$ を表す。 R_{38} は、前記 (3) に記載のものと同義である。 $\text{R}_{45} \sim \text{R}_{46}$ 、 R_{49} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また $\text{R} \approx$



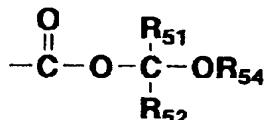
(XII)

$\text{R}_{45} \sim \text{R}_{46}$ が結合して環を形成してもよい。 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{48}$ 、 R_{50} は、各々独立に、単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基、もしくはこれらがエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに形成した2価の基を表す。

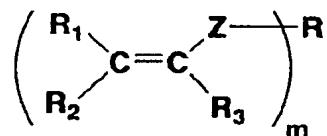
(6) (B) 成分の樹脂が、一般式 (XII) 又は (XII I) で表される基を有することを特徴とする前記 (2) 20 ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0026】

【化21】



(XIII)



(XIV)

【0029】一般式 (XIV) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 Z は各々前記 (1) に記載のものと同義である。 R はヘテロ原子を含んでもよい、 m 価のアルキレン基、 m 価のシクロアルキレン基あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせて得られる m 価の基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに2価以上の連結基を形成してもよい。 m は2以上の整数を表す。

(9) (B) 成分の樹脂と (C) 成分の化合物が塗膜形成時に熱により架橋してアルカリ現像液に対し不溶化し、その (B) 成分の樹脂と (C) 成分の化合物の架橋物が活性光線又は放射線の照射時に発生した酸により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が向上すること 50 を特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載のポ

【0027】一般式 (XII)、(XIII) 中、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基もしくはアルコキシカルボニル基を表し、 R_{54} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。但し、式 (XII I) の $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ の内、少なくとも2つは水素原子以外の基である。また式 (XII) の $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ の内の2つ、又は式 (XIII) の $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ の内の2つが結合して3 ~ 8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

(7) (B) 成分の樹脂が、水酸基を有することを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(8) (C) 成分の化合物が、下記一般式 (XIV) で示される化合物であることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0028】

【化22】

ジ型レジスト組成物。

(10) 露光光源として、220 nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載にポジ型レジスト組成物。

【0030】本発明のポジ型レジスト組成物においては、塗膜形成時の加熱乾燥で、本発明における(C)成分の一般式(I)で示される基を少なくとも2個有する化合物(例えば多価エノールエーテル化合物)は、

(B)成分の樹脂中のカルボキシル基(及びヒドロキシル基)と付加反応し、アセタール基による架橋を生じる。これにより、未露光部では基板との密着性を維持しながら、アルカリ現像液に対し不溶化し、カルボキシル基による過現像(膜減り)は起こさない。また、露光部では発生した酸により、必要により導入された酸分解性基とともに該アセタール基架橋部が分解し、アルカリ現像液に対し十分な現像性を示す。従って、大きな溶解のディスクリミネーションが得られる。更に、(D)含窒素塩基性基化合物と(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を用いることにより、優れた残膜率、解像力を達成し、且つ現像欠陥の発生を軽減できた。上記エノールエーテル基とカルボキシル基の熱付加反応を利用し、架橋を形成させた後、分解させることによりポジ画像を形成する試みは、特開平6-148889号、同6-230574号公報に記載されているが、そこで使用されている系は220 nm以下の吸収、特にArFエキシマレーザー光(193 nm)における吸収が大きく、また、耐ドライエッチング性も十分でなく、更に現像欠陥の発生の軽減も十分なものではなかった。本発明においてはこれらの問題を見事に解決したものである。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を説明するが、本発明はこの実施の形態に限定されない。本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、(A)成分の化合物)と、主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂(以下、(B)成分の樹脂)と、一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物(以下、(C)成分の化合物)とからなる。先に(B)成分の樹脂を詳細に説明し、次いで(C)成分の化合物、(A)成分の化合物に及ぶ。

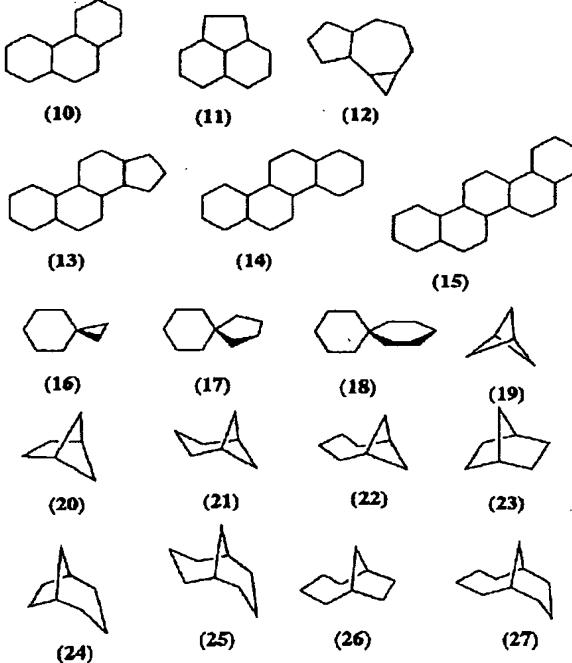
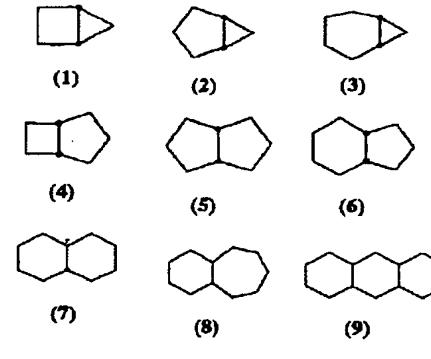
【0032】[1] (B)成分の樹脂について

(B)成分の樹脂はポリシクロオレフィン樹脂である。主鎖に脂環式基を有し、その上で更にカルボキシル基を有している。(B)成分の樹脂が主鎖中に有する脂環式基は、単環式でもよく、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する2価の基を挙げることができる。炭素数は6～30が好ましく、特に炭素数7～25の多環式基がもっとも好ましい。置換基は有していてもよく、有してなくてもよい。主鎖を構成する脂環式基の

内、脂環式部分の代表的な構造例を以下に示す。

【0033】

【化23】



【0034】

【化24】

18

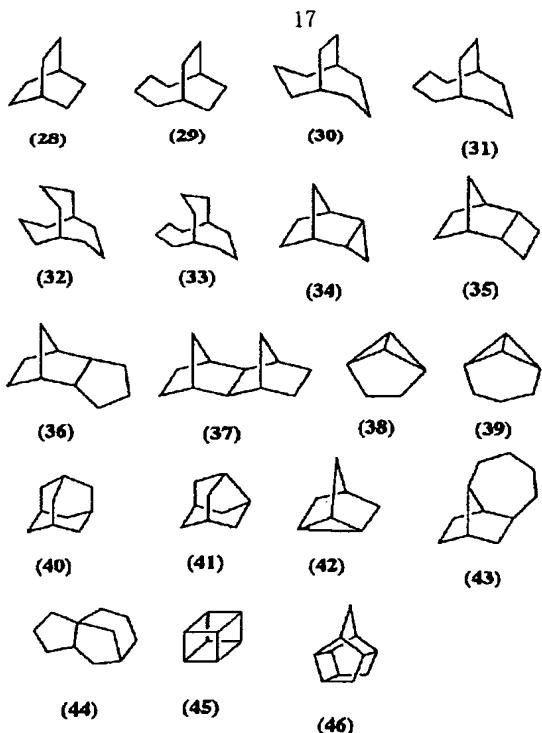
【0038】一般式 (II)、(III) 中、 $R_1 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、 $-C-O-O-R_{38}$ で示すことができる基、又はカルボキシ基を挙げることができる。 $R_1 \sim R_7$ で示すことができるアルキル基としては、例えば炭素数1～4のアルキル基を挙げることができる。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基が好ましい。ハロアルキル基は、一部又は全部にハロゲン原子が置換した

10 アルキル基であって、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が置換しており、炭素数は好ましくは1～4個がよい。例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8のアルコキシ基を挙げができる。例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基以下、これらはいずれも置換基を有していてもよく、有していないてもよい。なおそのほかにも $R_1 \sim R_7$ は、その内の任意の2つが互いに相手に結合し、その結合体で炭素数1～5のアルキレン基を形成してもよい。このアルキレン基は骨格構造にヘテロ原子を含んでいてもよい。

20 【0039】上記式中の R_{38} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又は酸分解性基を示す。 R_{38} が表すアルキル基としては、例えば炭素数1～8のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基は単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3～8の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2～6のアルケニル基であって、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブチニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げができる。これらはいずれも更に置換基を有していてもよく、有してなくてもよい。

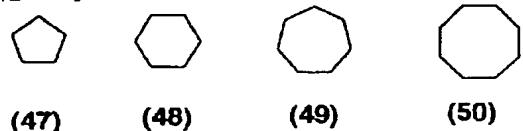
30 【0040】 $A_1 \sim A_3$ は、2価の基であって、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を挙げができる。具体的には例えば炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数4～8のシクロアルキレン基を挙げができる。 $A_1 \sim A_3$ が示すアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げること1できる。

40 アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン



【0035】

【化25】



【0036】主鎖を形成する脂環式基を含む繰り返し単位としては、好ましくは一般式 (II) 又は (III) 、より好ましくは一般式 (IV) ～ (VIII) で表される繰り返し単位を挙げることができる。カルボキシル基は、上記一般式 (II) ～ (VIII) で表される繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し単位に含まれていてもよい。

【0037】その他にも (B) 成分の樹脂は、ヒドロキシ基及び/または酸分解性基を含むことが好ましい。これにより、アルカリ現像液に対する溶解性におけるディスクリミネーションをより大きくできる。酸分解性基とは、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基である。例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、酸の作用により炭素カチオンを脱離させて酸を形成する基を挙げることができる。ヒドロキシ基及び酸分解性基は、上記の一般式 (II) ～ (VI II) で示される繰り返し単位に中に結合していくてもよく、それらとは別の繰り返し単位に結合していくてもよい。カルボキシル基、ヒドロキシ基及び酸分解性基は、上記置換場所のうち複数の場所に含まれてもよいし、また、鎖状の分子中に偏在していくてもよく、分散していくてもよい。

基、ブテニレン基等を好ましく挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基等を好ましく挙げることができる。このようなアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、さらに置換基を有していてもよく、有していないなくてもよい。

【0041】Xで示すアルキレン基としては、例えば炭素数1～4のアルキレン基を挙げることができ、メチレン基、エチレン基等を好ましく挙げることができる。アルケニレン基としては、例えば炭素数2～4のアルケニレン基を挙げることができ、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げることができる。アルキレン基、アルケニレン基は更に置換基を有していてもよく、有していないなくてもよい。

【0042】一般式(IV)～(VIII)のR₄～R₇、Xは、一般式(II)～(III)で示したそれらといずれも同義である。R₈～R₂₇としては、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、-CO-OR₃₈基、又はカルボキシ基を挙げることができる。R₈～R₂₇として

10

20

表すことができるアルキル基としては、上記したR₃₈で示したアルキル基と同様のアルキル基を挙げができる。シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、-CO-OR₃₈基の例は、いずれも一般式(II)～(III)で示したR₄～R₇のそれぞれの例と同じ基をあげることができる。

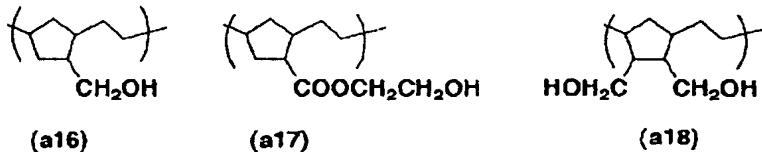
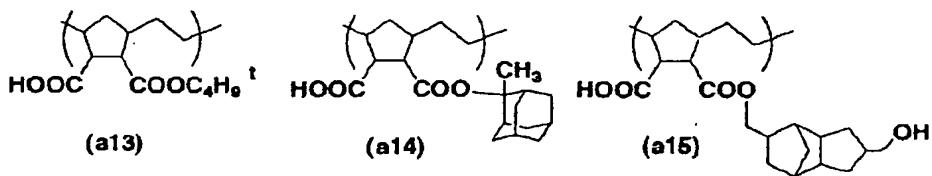
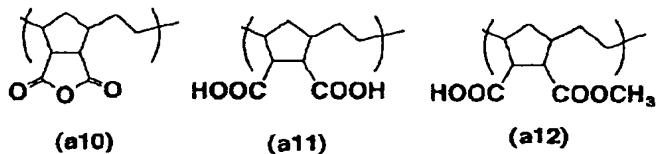
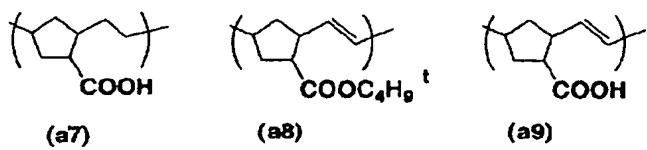
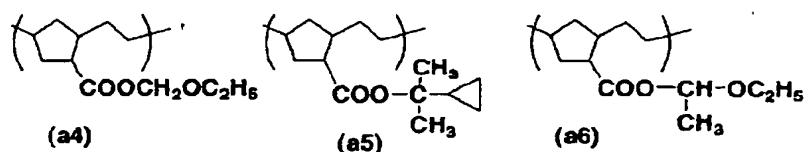
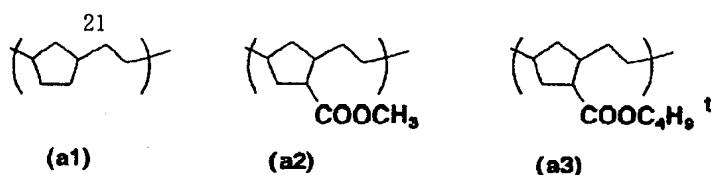
【0043】更に、式(IV)におけるR₄～R₇の内の少なくとも2つ、式(V)、式(VII)及び式(VIII)におけるR₈～R₁₀、R₁₂、R₁₃、R₁₅～R₂₇の内の少なくとも2つ、あるいは式(VI)におけるR₈～R₁₀、R₁₂、R₁₃、R₁₅～R₂₀、R₂₂、R₂₃、R₂₅～R₂₇の内の少なくとも2つが結合し、その結合体で炭素数1～5のアルキレン基を形成していくてもよい。この場合、そのアルキレン基は骨格構造にヘテロ原子を含んでいてもよい。以下に一般式(IV)～(VIII)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0044】

【化26】

特開2000-89463

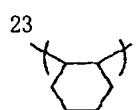
22



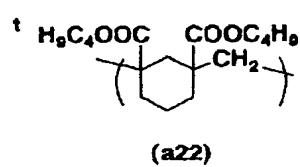
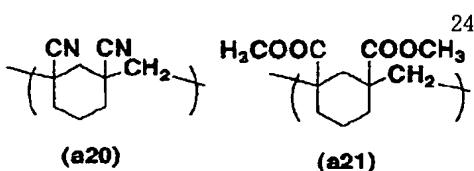
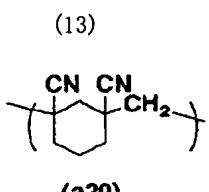
[0045]

【化27】

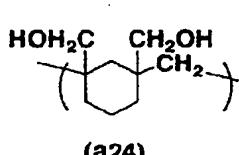
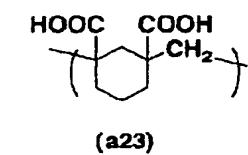
特開2000-89463



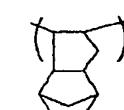
(a19)



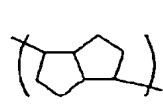
(a22)



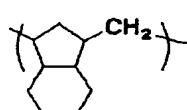
(a25)



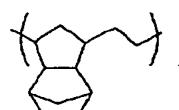
(a26)



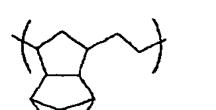
(a27)



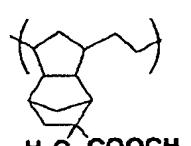
(a28)



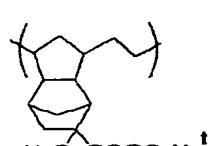
(a29)



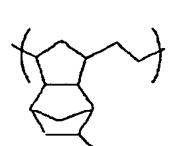
(a30)



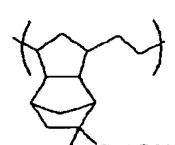
(a31)



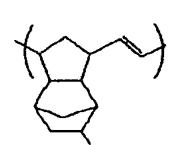
(a32)



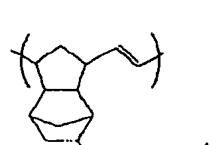
(a33)



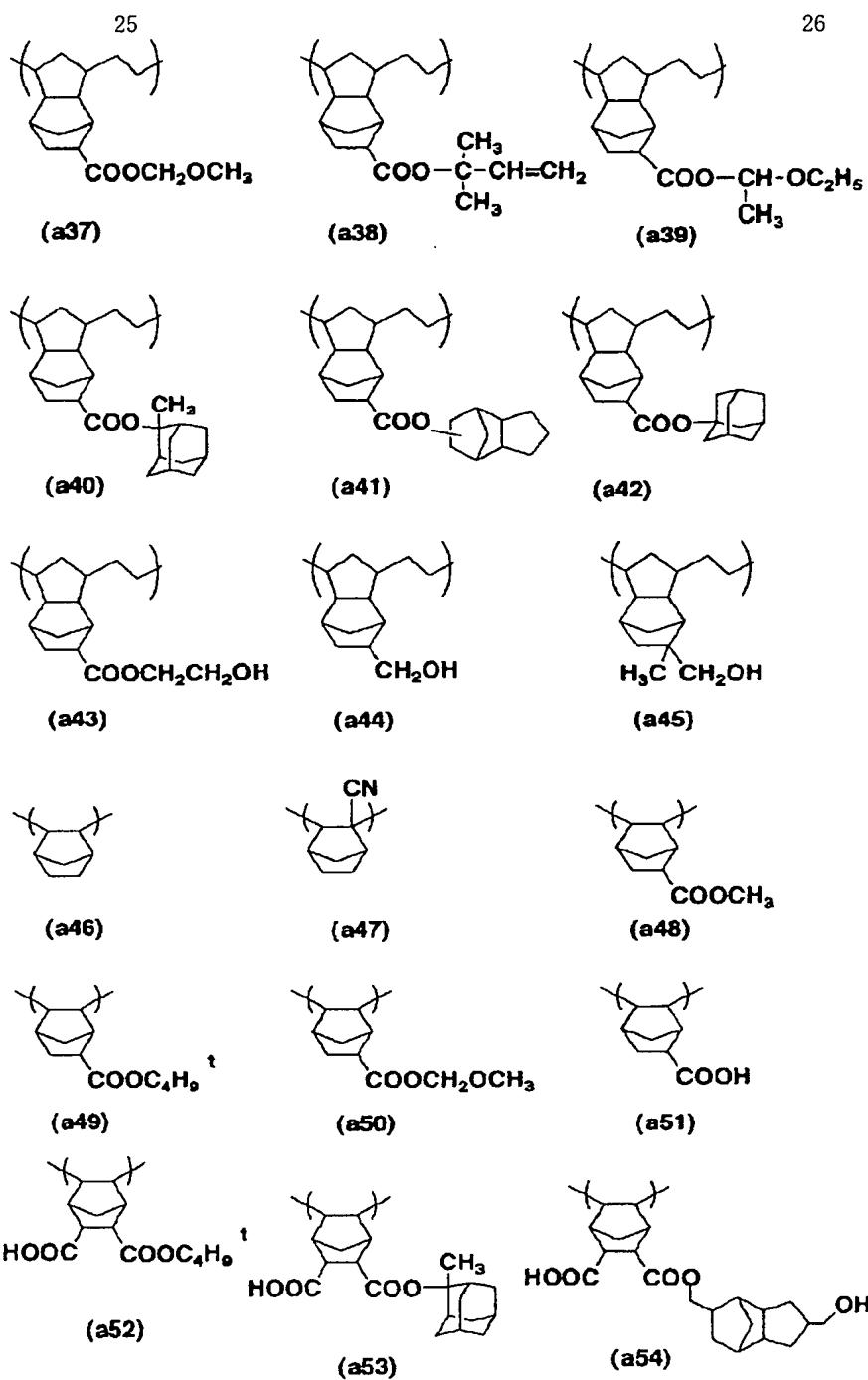
(a34)

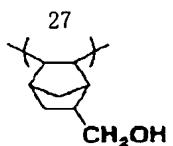


(a35)

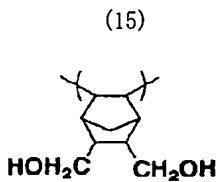


(a36)

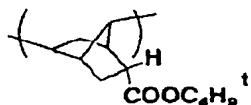




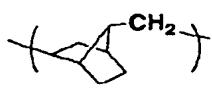
(a55)



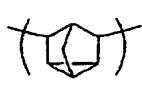
(a56)



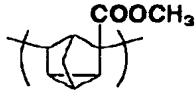
(a57)



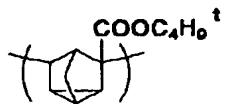
(a58)



(a59)



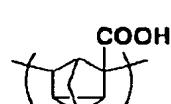
(a60)



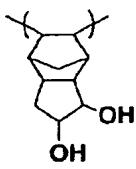
(a61)



(a62)



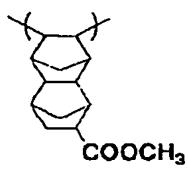
(a63)



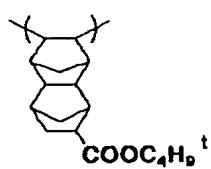
(a64)



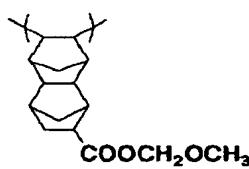
(a65)



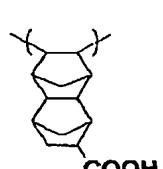
(a66)



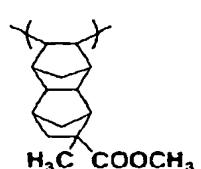
(a67)



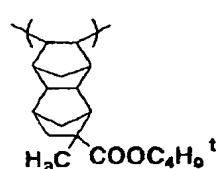
(a68)



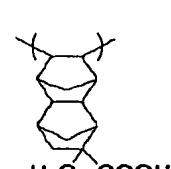
(a69)



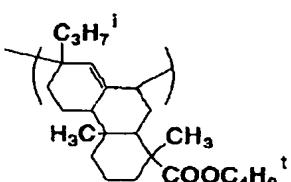
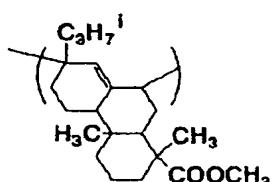
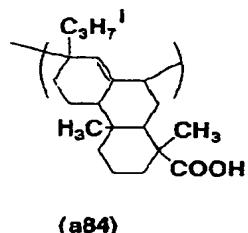
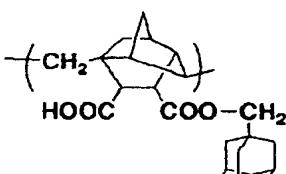
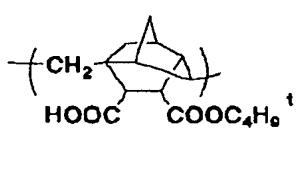
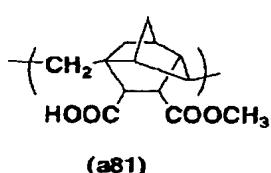
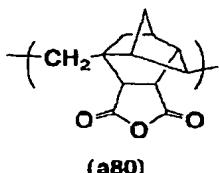
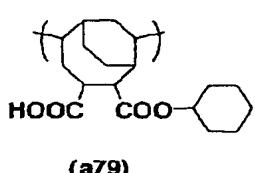
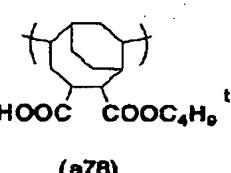
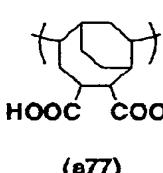
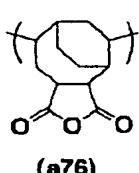
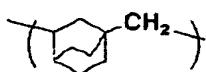
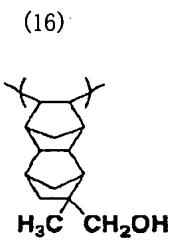
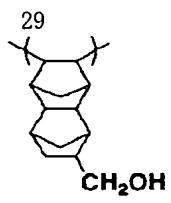
(a70)



(a71)



(a72)



【0049】上記したように(B)成分の樹脂はカルボキシル基を有する。カルボキシル基は有する繰り返し単位としては、一般式(IX)～(XI)で示す繰り返し単位が挙げられる。カルボキシル基は、一般式(IX)～(XI)で示す繰り返し単位が、一般式(IV)～(VIII)で示した繰り返し単位と共に重合することで含まれていることが好ましい。R₃₉、R₄₀、R₄₂～R₄₄は、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0050】R₃₉、R₄₀、R₄₂～R₄₄が示すアルキル基としては、例えば炭素数1～4のアルキル基を挙げることができ、具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基を好ましく挙げるこ

ことができる。ハロアルキル基としては、ハロゲン原子が一部又は全部置換した炭素数1～4のアルキル基を挙げることができる。その場合のハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を挙げることができる。そのようなハロアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げができる。これらのアルキル基、あるいはハロアルキル基は更に置換基を有していてもよく、有してなくてもよい。

【0051】R_{ii}は、シアノ基、又は-CO-OR₃₈、-CO-NR₄₅R₄₆を表す。-CO-OR₃₈におけるR₃₈は、上記したR₃₈と同じである。-CO-NR₄₅R₄₆

におけるR₄₅、R₄₆は、水素原子または、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表す。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は置換基を有していても良く、有してなくてもよい。

【0052】R₄₅、R₄₆で表すアルキル基としては、例えば炭素数1～8のアルキル基を挙げることができ、特にメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基が好ましい。シクロアルキル基は単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、例えば炭素数3～8のシクロアルキル基を挙げることができ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、o-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2～6のアルケニル基を挙げることができ、特にビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。これらのアルキル基及びシクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していても良く、有していなくてもよい。

【0053】R₄₅、R₄₆は互いに相手に結合し、窒素原子を含んで環を形成していてもよい。このような環としては、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の5～8員環を好ましく挙げることができる。

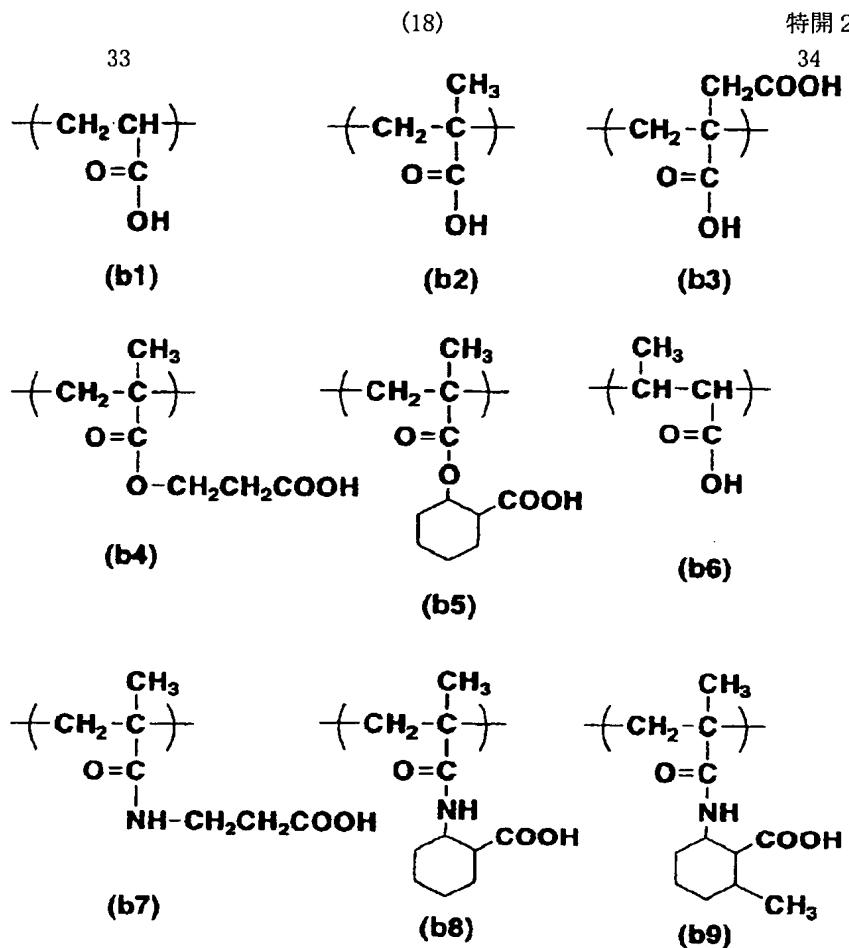
【0054】X₁～X₃で示すアルキレン基としては、例

えば炭素数1～8のアルキレン基を挙げることができ、特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げることができ。アルケニレン基としては、例えば炭素数2～6のアルケニレン基を挙げることができ、特に、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げができる。シクロアルキレン基としては、例えば炭素数5～8のシクロアルキレン基を挙げることができ、特に、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を好ましく挙げができる。アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、いずれも置換基を有していても良く、有していなくてもよい。

【0055】R₄₇、R₄₈、R₅₀で示すアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基としては、既にX₁～X₃で示したアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基と同じものを挙げができる。こうしたアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、例えばエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基などをその主鎖または側鎖の一部に含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。 $-CO-NR_{49}-R_{50}-$ 基中のR₄₉としては、R₄₁の-CO-NR₄₅R₄₆のR₄₅、R₄₆と同じ基の例を挙げができる。以下に一般式(IX)～(XI)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

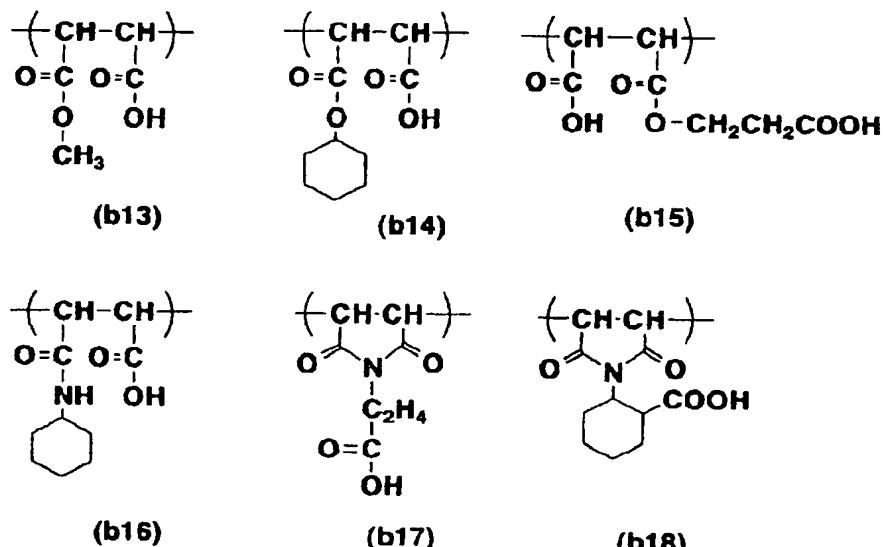
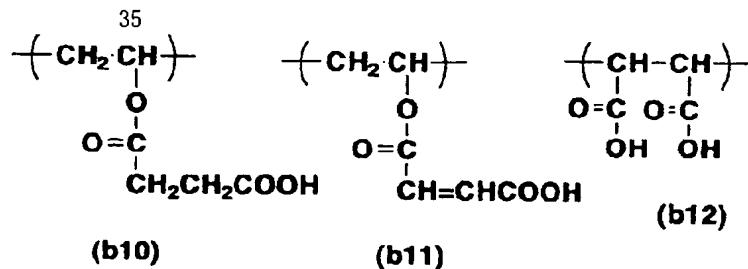
【0056】

【化31】



【0057】

【化32】



【0058】(B) 成分の樹脂は、酸分解性基を含むことが好ましいが、より好ましくはその酸分解性基は一般式(XII)～(XIII)で表すことができる酸分解性基である。一般式(XII)、(XIII)におけるR₅₁～R₅₃は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシリル基、もしくはアルコキシカルボニル基を表す。R₅₁～R₅₃、R₅₄で示すアルキル基としては、例えば炭素数1～8のアルキル基を挙げることができる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～8のシクロアルキル基を挙げることができる。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2～6のアルケニル基を挙げることができる。具体的には、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。

【0059】 $R_{51} \sim R_{53}$ のアシル基としては、例えば炭素数1～10のアシル基を挙げることができる。具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、オクタノイル基等を好ましく挙げることがで

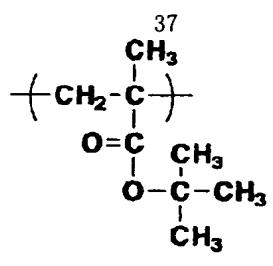
きる。R₅₁～R₅₃のアルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数1～8のアルコキシカルボニル基を挙げることができる。具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポシキカルボニル基、ブトキシカルボニル基等を好ましく挙げができる。なお、上記アルキル基以下、アルコキシカルボニル基まで、いずれも置換基を有していてもよく、有していないくてもよい。

【0060】式(XII)中のR₅₁～R₅₃の内の任意の2つ、及び式(XIII)中のR₅₁～R₅₂、R₅₄の内の任意の2つは、互いに相手と結合しあって環を形成していてもよい。形成する環としては、例えば、3～8員環を挙げることができる。これらの環状基は、ヘテロ原子を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が好ましい。これらの環状基はいずれも置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。以下に酸分解性基を有する繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

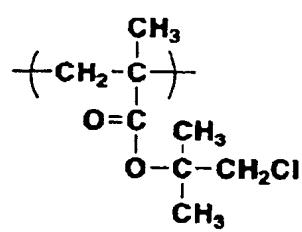
[0061]

[化33]

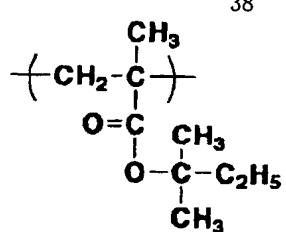
(20)



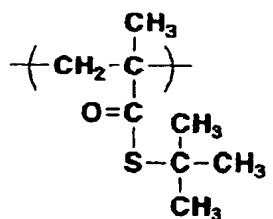
(c1)



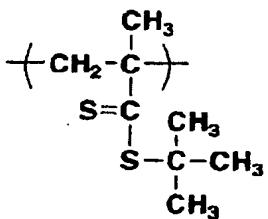
(c2)



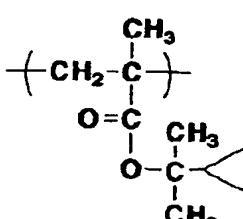
(c3)



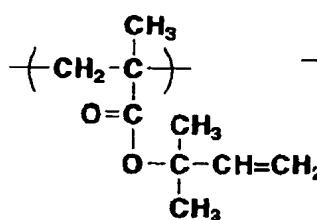
(c4)



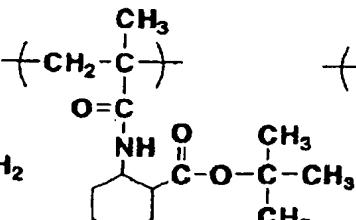
(c5)



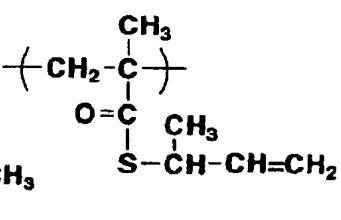
(c6)



(c7)



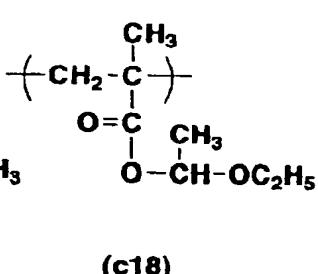
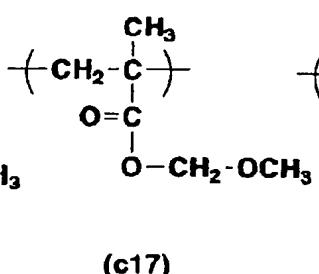
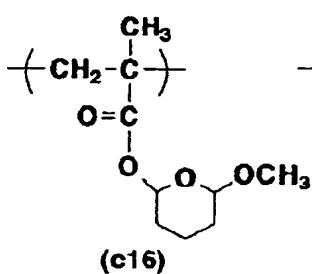
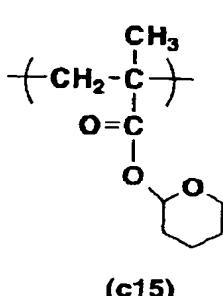
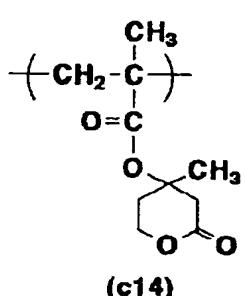
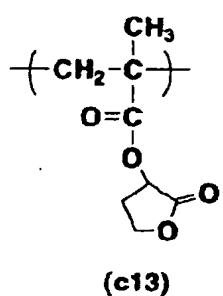
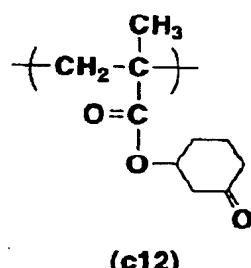
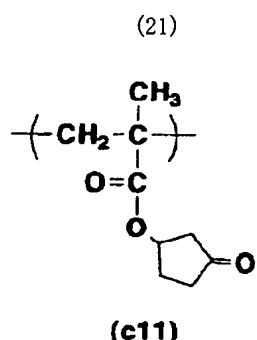
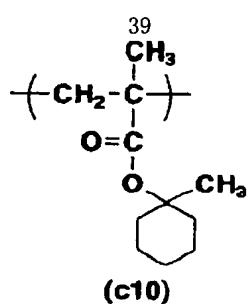
(c8)



(c9)

【0062】

【化34】



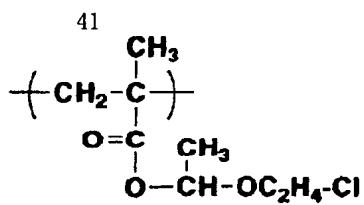
【0063】

【化35】

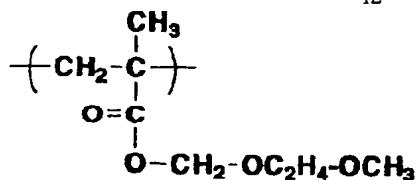
(22)

特開 2000-89463

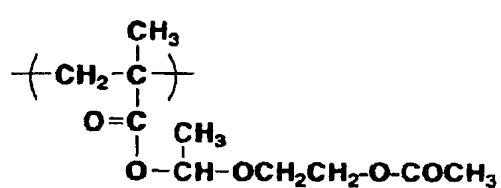
42



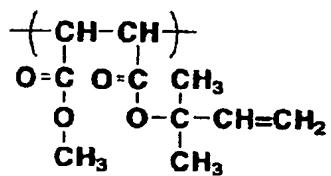
(c19)



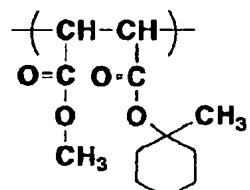
(c20)



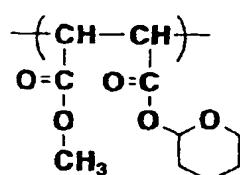
(c21)



(c22)



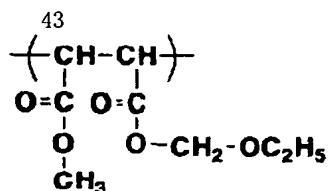
(c23)



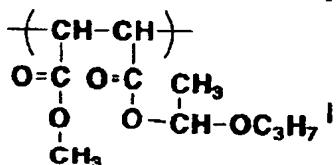
(c24)

【0064】

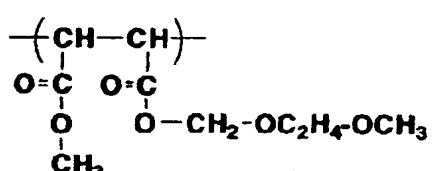
【化36】



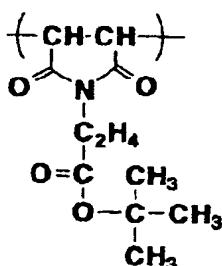
(c25)



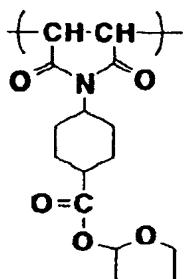
(c26)



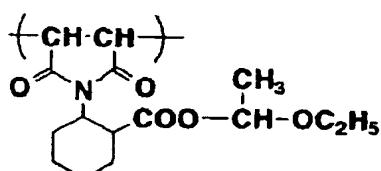
(c27)



(c28)



(c29)



(c30)

【0065】なお、前述した各置換基において随時言及してきた更なる置換基の具体例を挙げれば、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホニアミド基を挙げることができ、その他にも更にR₈～R₁₇で示したアルキル基、アルコキシ基を挙げることができ、あるいはR₅₁～R₅₃で示したアルコキシカルボニル基、アシリル基、アシロキシ基を挙げることができ、また、カルボキシ基を挙げができる。アシロキシ基としては例えば、アセトキシ基、ブチリオキシ基等を挙げができる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げができる。

【0066】主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式 (II) 又は (III) 、より好ましくは一般式 (IV) ～ (VIII) のいずれかで表される繰り返し単位）の樹脂中の含有量は、通常30モル%以上、好ましくは40～100モル%、更に好ましくは50～100モル%、また更に好ましくは70～100モル%の範囲がよい。実際には、耐ドライエッキング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるとよい。

【0067】(B) 成分の樹脂はカルボキシル基を有する。カルボキシル基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、全繰り返し構造単位全体中、10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更

に好ましくは30～50モル%の範囲である。なおこの含有率は、(C) 成分の化合物の含有量、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能を考慮して調整するとい。上記のカルボキシル基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、上記主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位に含まれるものも含めて、樹脂中の全ての含有率である。

【0068】酸分解性基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有量は、全繰り返し構造単位全体中、好ましくは0～70モル%、より好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲がよい。この含有率は、アルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能を考慮して調整するとよい。上記の酸分解性基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、上記主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位に含まれるものも含めて、樹脂中の全ての含有率である。

【0069】(B) 成分の樹脂の性能向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッキング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させていても良い。使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、ア

リル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0070】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0071】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えればフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0072】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニライソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロラセテート、ビニルジクロラセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0073】スチレン類、例えば、スチレン、アルキル

スチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはスマール酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレート、ジブチルマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0074】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。

【0075】本発明における樹脂には、水酸基を有することが好ましい。水酸基は、前記一般式(II)～(III)（好ましくは一般式(IV)～(VIII)）で示される繰り返し構造単位に含まれてもよいし、また別の繰り返し構造単位に含まれてもよい。本発明における樹脂(B)中の水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、前記一般式(II)～(III)（好ましくは一般式(IV)～(VIII)）で示される繰り返し構造単位に有するものも含めて、0～60モル%が好ましく、より好ましくは10～40モ

ル%である。この水酸基により、基板とレジスト膜との密着性が向上する。

【0076】(B)成分の樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0077】(B)成分の樹脂の分子量は、重量平均(M_w:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000～1,000,000、より好ましくは5,000～200,000、更に好ましくは20,000～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(M_w/M_n)は、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。本発明において、上記樹脂のポジ型レジスト組成物中の添加量としては、全固形分に対して50～99.7重量%、好ましくは70～99重量%である。

【0078】(B)成分の樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約10～40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。例えば次のような方法がある。代表的には以下の3つの方法が挙げられる。

【0079】(1)遷移金属錯体等の配位重合触媒を用いた単環又は多環のシクロオレフィンの開環メタセシス重合。

(2)親電子的な遷移金属触媒を用いた単環又は多環のシクロオレフィンの付加重合。

(3)単環又は多環のシクロオレフィンと親電子的なオレフィン(マレイン酸等)とのフリーラジカル型の共重合。

具体的な合成方法は、K.J.Ivin著'olefin Metathesis'(1983, Academic Press)、V.Dragutonら著'Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins'(1985, Wiley-Interscience)、S.Matsumotoら'ACS Symposium Series, No.59, 303(1977)'、J.Am.Chem., 110, 960(1988)、J.Am.Chem., 112, 8378(1990)、J.Am.Chem., 113, 6899(1991)、J.Organomet.Chem., 358, 567(1988)、Makromol.Chem., 193, 2917(1992)、J.Mol.Cat., 74, 109(1992)、Polym.Bull., 31, 175(1993)、J.Macromol.Sci.Chem., A5, 1339(1971)、J.Photopolym.Sci.Tech., 7, 141(1994)等に記載されている。この他、J.Am.Chem., 79, 5771(1957)、J.Am.Chem., 81, 984(1959)、Makromol.Chem., 134, 147(1970)、J.Org.Chem., 26, 4658(1961)、J.Polym.Sci., 61, 538(1962)、J.Polym.Sci.P

art A3, 723 (1965).、J. Polym. Sci. Part A3, 1609 (1965).に記載の方法や、更に英國特許1255838号、特公昭48-20632号、同48-43191号、同55-5525号、同57-16130号、同58-50270号、同58-50272号、特公平2-9619号、同2-42094号、同6-18817号、特開昭51-6300号、同51-3180号、同53-71200号、特開平1-197460号、同1-217453号、同1-318023号、同1-318025号、同2-146045号、同2-59751号、同4-63810号、同4-249509号、同4-353507号、同5-80515号、同5-297591号等の明細書に記載の方法により合成できる。

【0080】[2] (C) 成分の化合物について
(C) 成分の化合物は、一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物である。一般式(I)のR₁～R₃のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。またR₁～R₃の任意の2つが結合して環を形成してもよい。このような環としては好ましくはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ジヒドロフラニル基、ジヒドロピラニル基等のヘテロ原子を含んでいてもよい3～8員環の環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

【0081】また上記置換基、環的好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記R₁～R₃のところで記載したアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基が挙げられる。

【0082】一般式(I)で表されるエノールエーテル基、エノールチオエーテル基等の基を少なくとも2個有する化合物としては、一般式(I)で表されるエノールエーテル基、エノールチオエーテル基等の基の2つ以上が、2価以上の連結基により連結された化合物を挙げることができる。連結する構造(連結基)としては、置換基を有していてもよい、多価のアルキレン基、多価のシ

クロアルキレン基あるいはこれらの2つ以上を組み合わせて形成した多価の基が挙げられ、これらはヘテロ原子を含んでいてもよい。これらの連結基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基とともに2価以上の連結基を形成してもよい。

【0083】一般式(I)で表されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物に含まれる一般式

(I)で表される基の数(m)としては、好ましくは2～8個、より好ましくは2～5個である。一般式(I)で表されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物としては、一般式(XIV)で示される化合物が好ましい。

【0084】上記あるいは一般式(XIV)におけるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等の炭素数1～8個のm価の基が好ましい。シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、アダマンチレン基、トリシクロデカニレン基等の炭素数5～20個のモノシクロ、ジシクロ、トリシクロ等のm価のシクロアルキレン基が好ましい。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

【0085】また上記の連結基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記R₁～R₃のところで記載したアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基が挙げられる。これらの中でも耐ドライエッティング性を付与する観点から、特にm価のシクロアルキレン基を有するものが好ましい。

【0086】本発明において、(C)成分の化合物の組成物中の含有量は、上記(B)成分の樹脂中のカルボキシル基(及びヒドロキシ基)に合わせ調製され、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能の観点から調製される。好ましくは全組成物の固形分に対し、3～60重量%、より好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%の範囲で使用される。

【0087】以下に(C)成分の化合物の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0088】

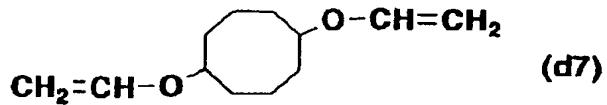
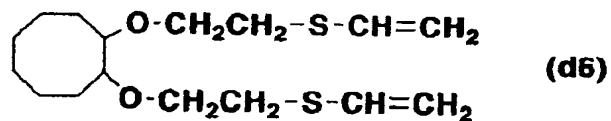
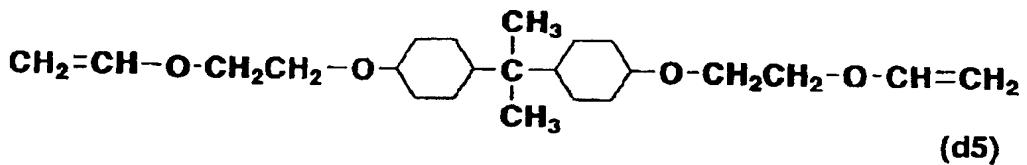
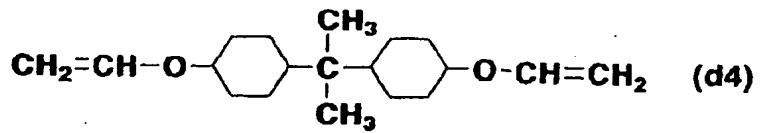
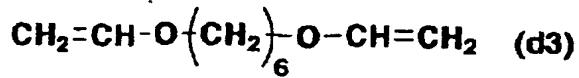
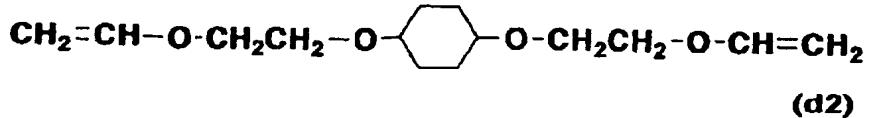
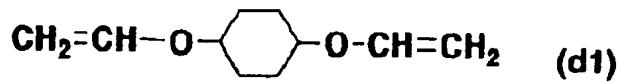
【化37】

(27)

51

特開2000-89463

52

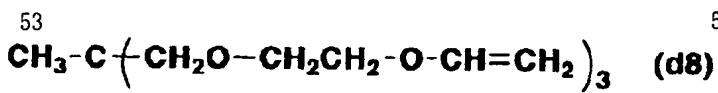


【0089】

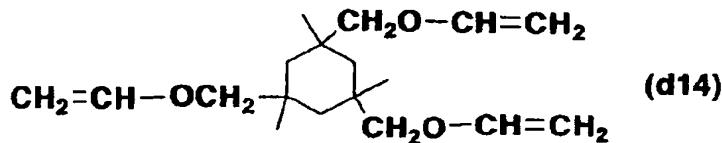
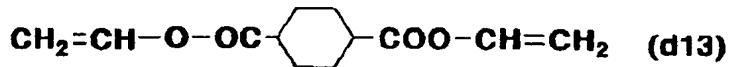
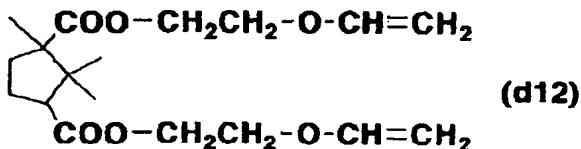
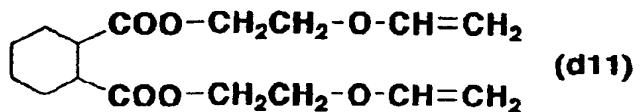
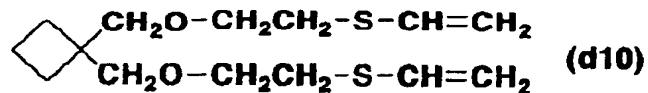
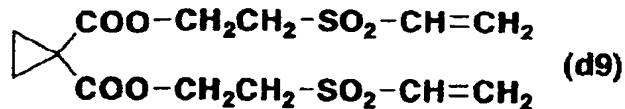
【化38】

(28)

特開2000-89463



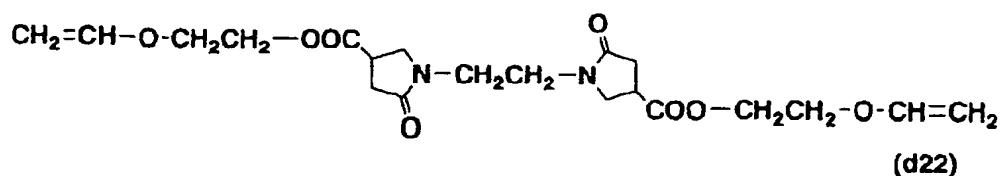
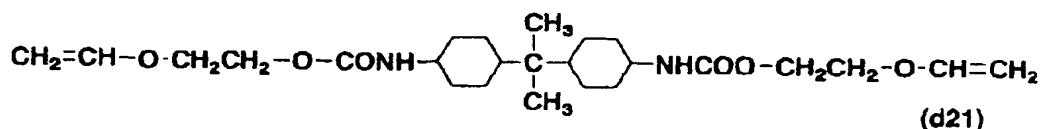
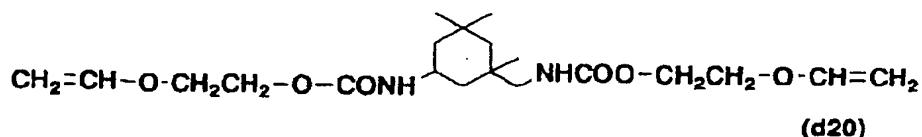
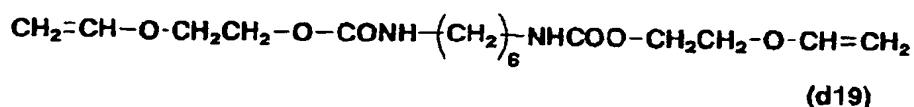
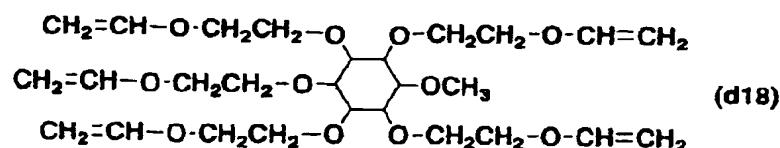
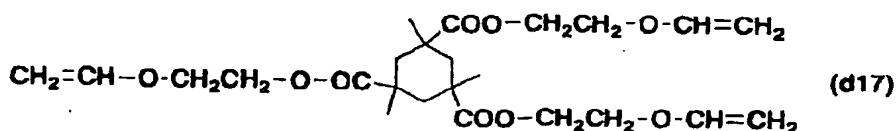
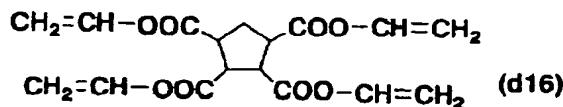
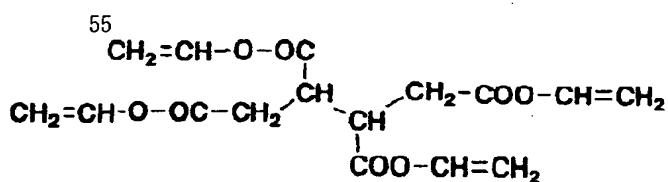
54



(29)

特開2000-89463

56

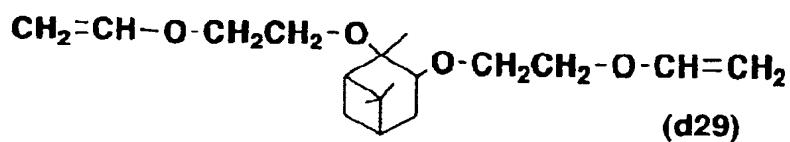
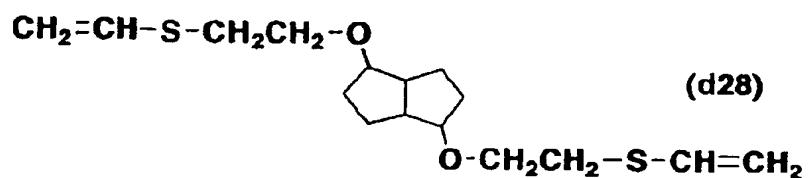
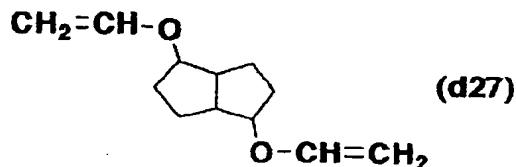
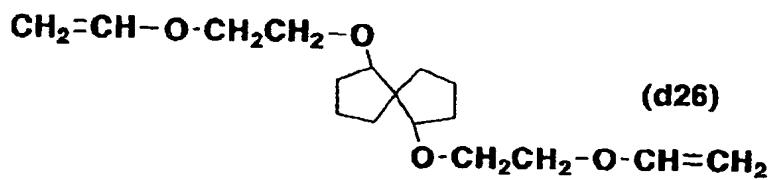
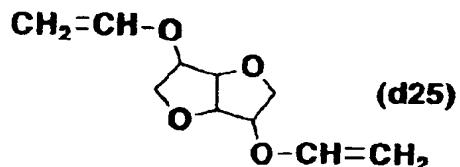
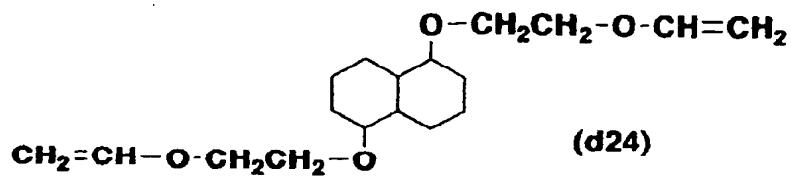
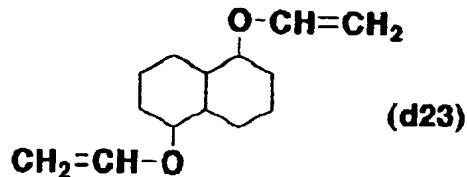


(30)

57

特開2000-89463

58



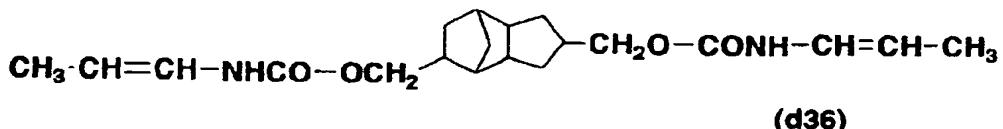
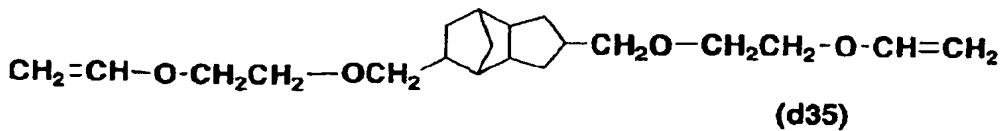
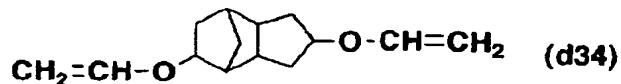
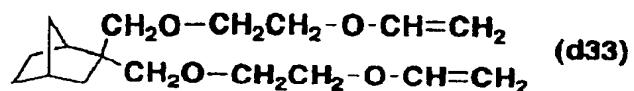
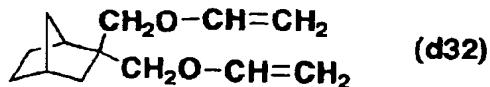
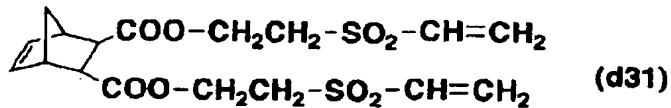
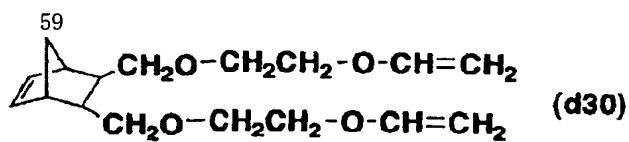
【0092】

【化41】

(31)

特開2000-89463

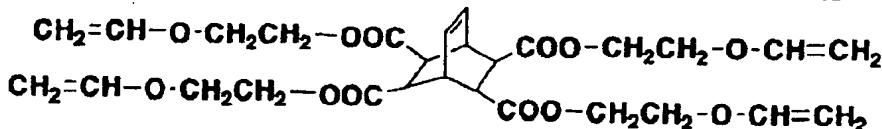
60



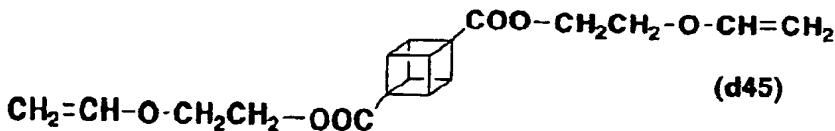
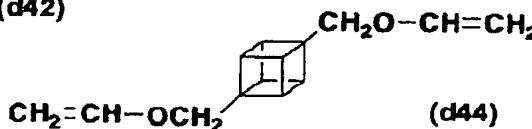
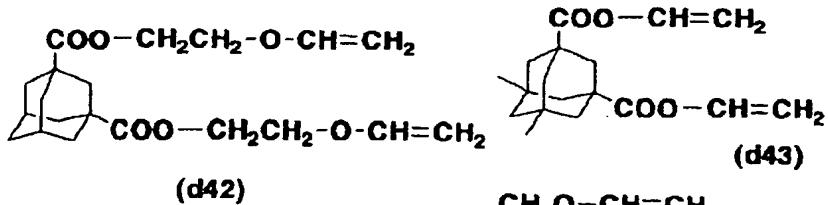
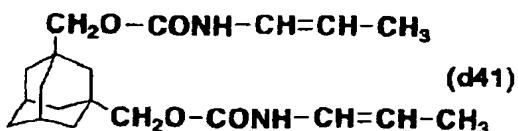
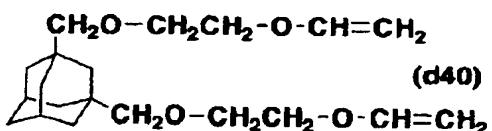
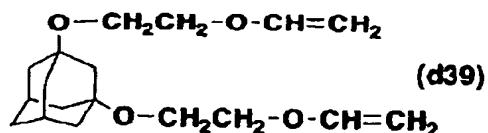
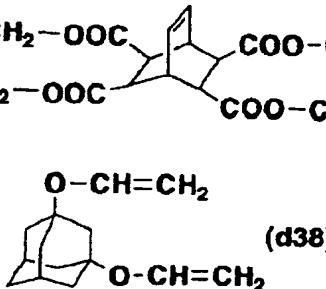
【0093】

【化42】

61



62



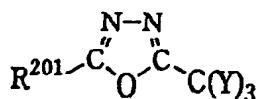
【0094】[3] (A) 成分の化合物について

本発明で用いられる(A)成分の化合物である光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択

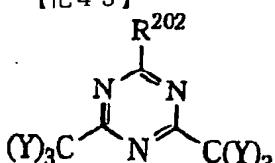
して使用することができる。

- 40 【0095】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 3 87 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wenzel, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Criel et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem.
- 50

& Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., Polymer J., 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370, 693号、同3, 902, 114号同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al., J. Pholymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. SoC., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinsteine et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., SolidState Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許*



(PAG1)



(PAG2)

* 第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 1210号、米国特許第618, 564号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0096】また、これらの光により酸を発生する基、20あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

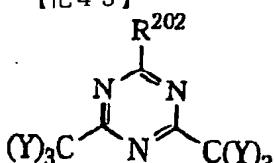
【0097】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0098】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0099】

【化43】

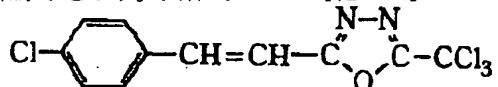


【0100】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)$ 、をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的*

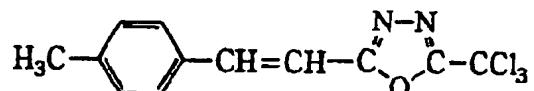
*には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0101】

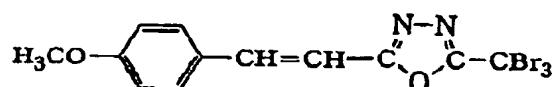
【化44】



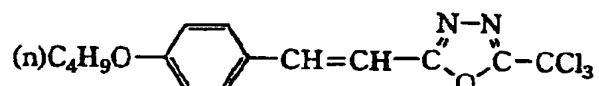
(PAG1-1)



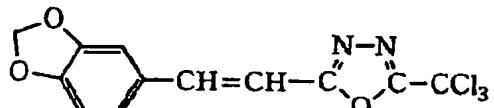
(PAG1-2)



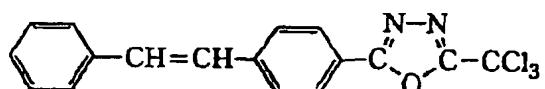
(PAG1-3)



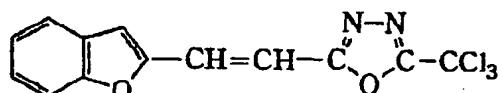
(PAG1-4)



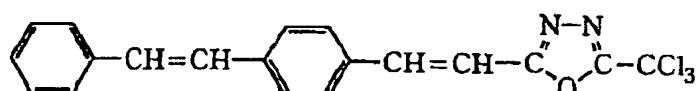
(PAG1-5)



(PAG1-6)



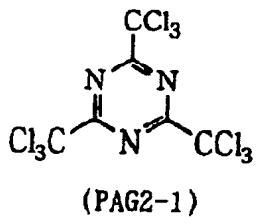
(PAG1-7)



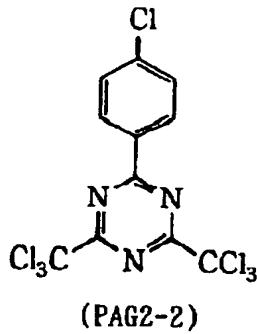
(PAG1-8)

【0102】

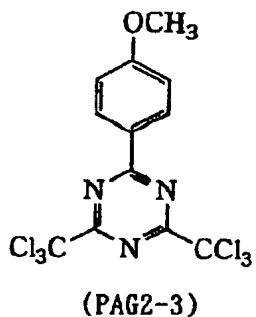
【化45】



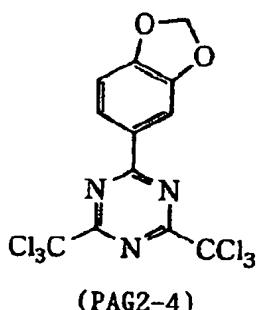
(PAG2-1)



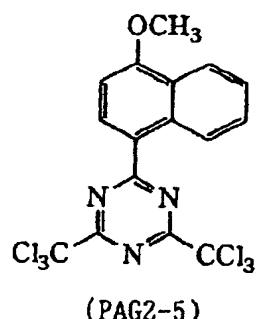
(PAG2-2)



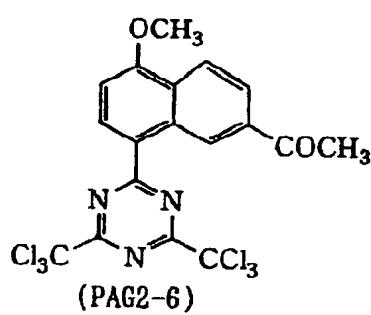
(PAG2-3)



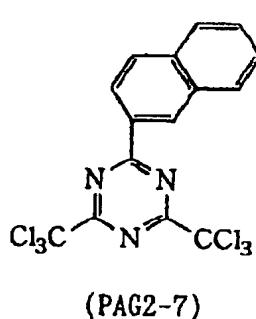
(PAG2-4)



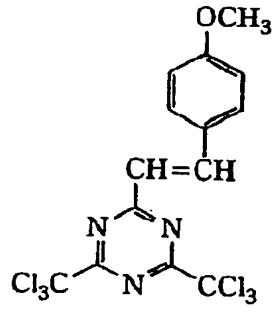
(PAG2-5)



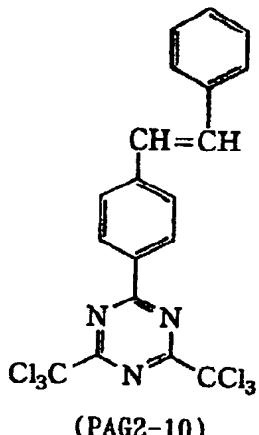
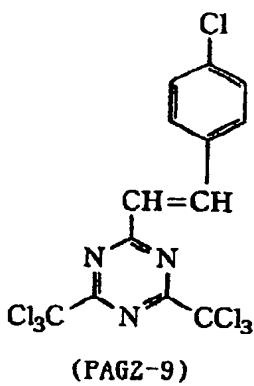
(PAG2-6)



(PAG2-7)

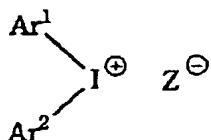


(PAG2-8)



【0104】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

*

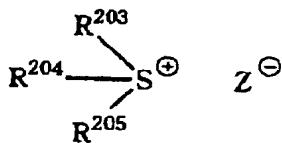


(PAG3)

【0106】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0107】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

* 【0105】
【化47】



(PAG4)

【0108】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0109】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0110】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

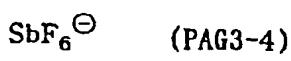
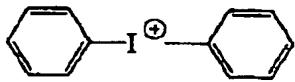
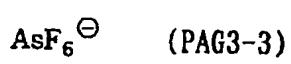
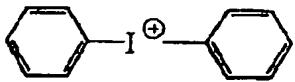
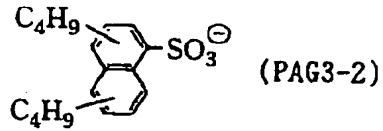
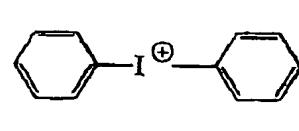
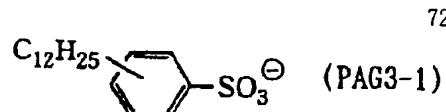
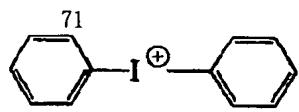
【0111】

【化48】

(37)

特開2000-89463

72



【0112】

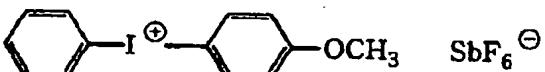
【化49】



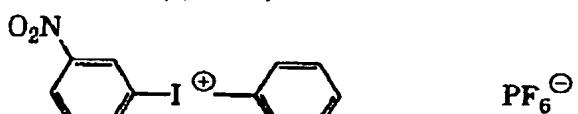
(PAG3-5)



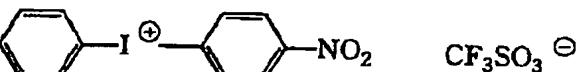
(PAG3-6)



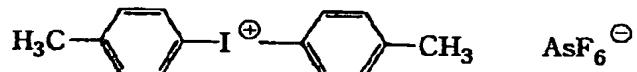
(PAG3-7)



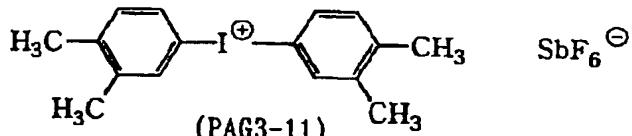
(PAG3-8)



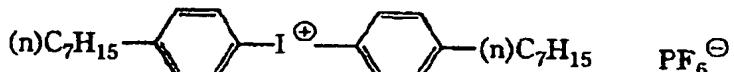
(PAG3-9)



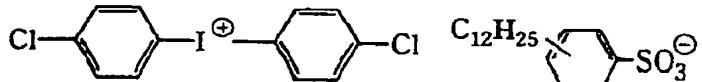
(PAG3-10)



(PAG3-11)

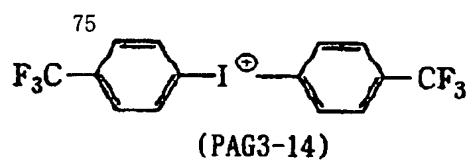


(PAG3-12)



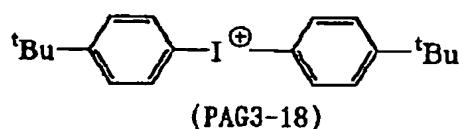
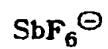
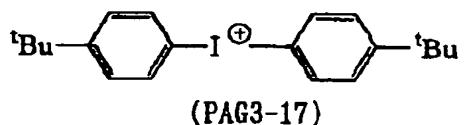
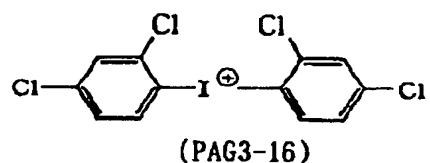
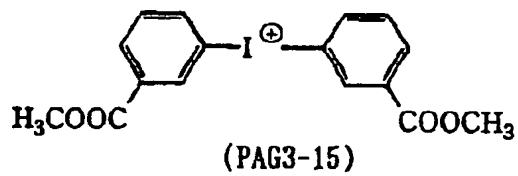
(PAG3-13)

(39)

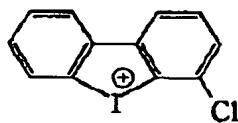


特開2000-89463

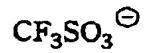
76



(PAG3-19)



(PAG3-20)



【0114】

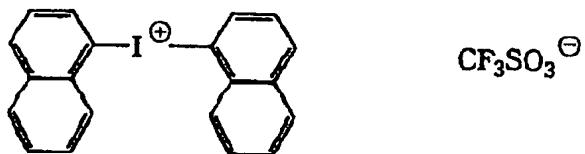
【化51】

(40)

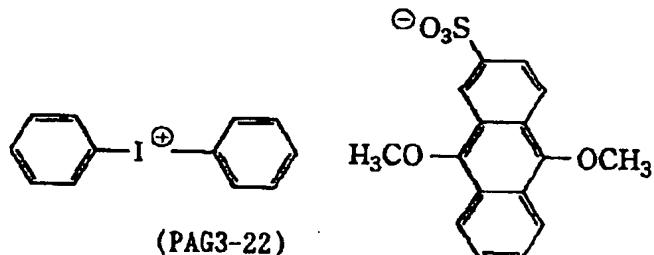
特開2000-89463

77

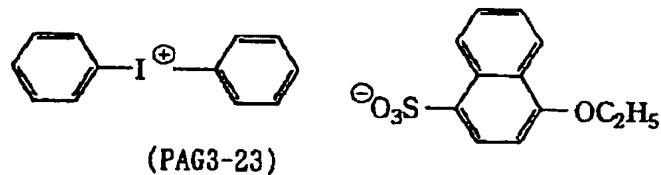
78



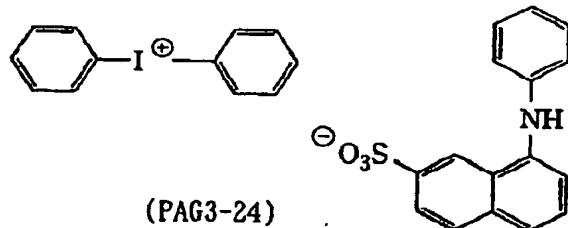
(PAG3-21)



(PAG3-22)



(PAG3-23)



(PAG3-24)

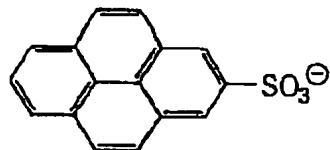
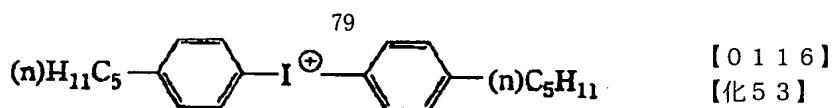
【0115】

【化52】

(41)

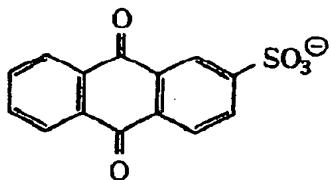
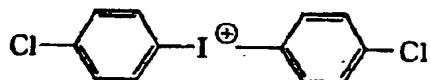
特開2000-89463

80



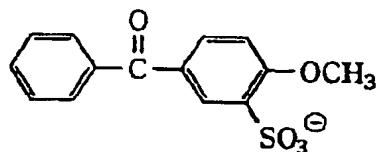
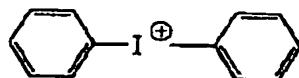
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

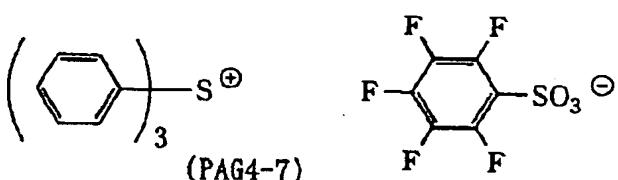
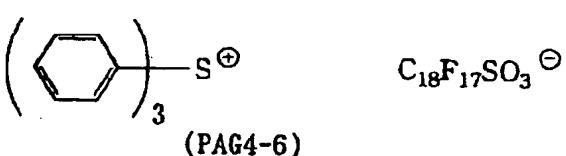
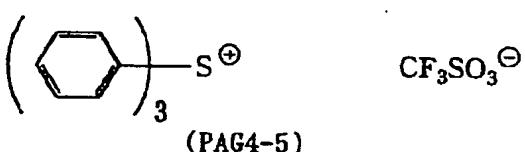
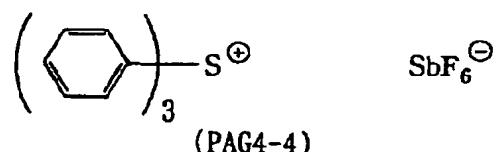
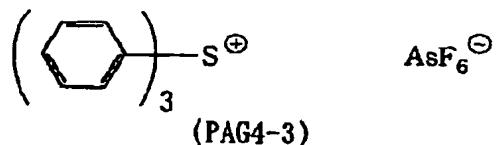
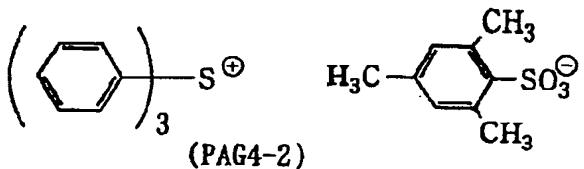
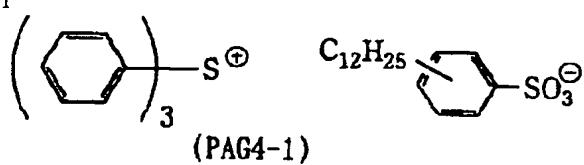
20



(PAG3-27)

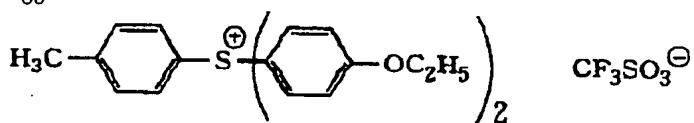
30

81



(43)

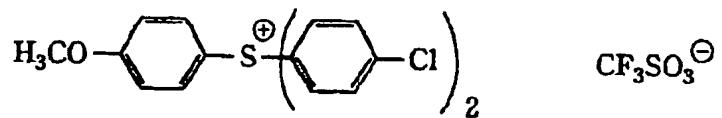
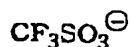
83



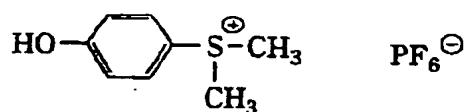
(PAG4-8)

特開 2 0 0 0 - 8 9 4 6 3

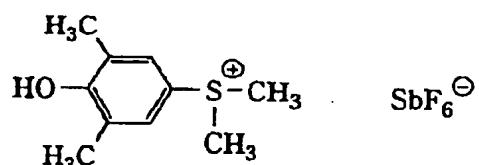
84



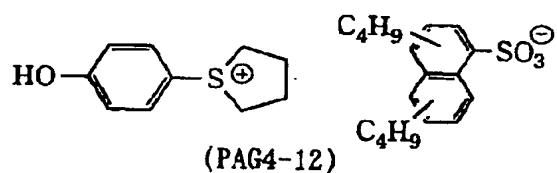
(PAG4-9)



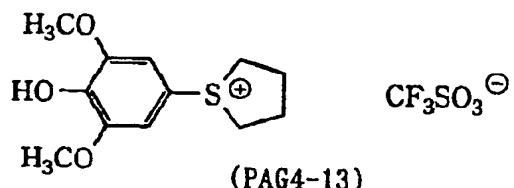
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

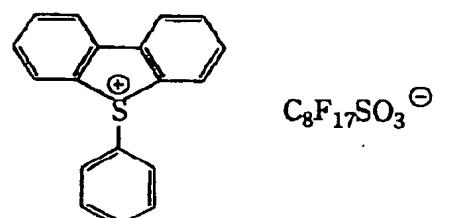
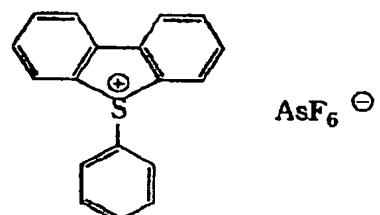
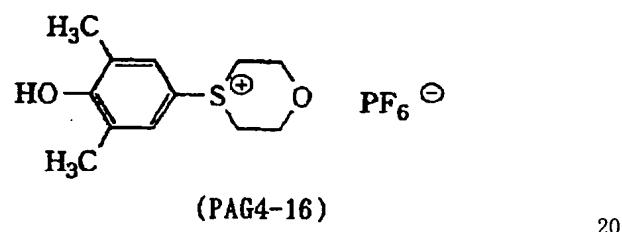
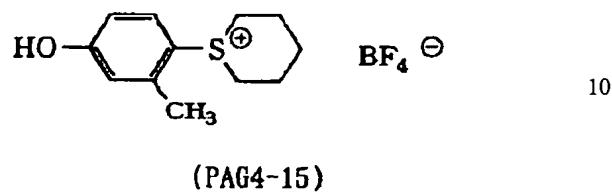
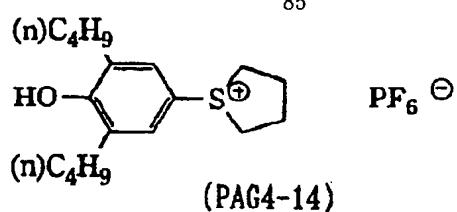
【0 1 1 8】

【化 5 5】

(44)

特開2000-89463

86

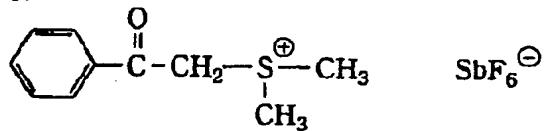


(45)

特開2000-89463

87

88



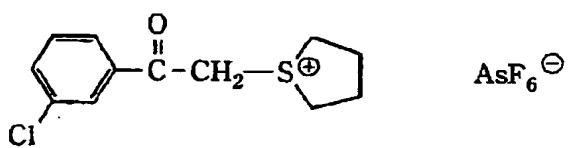
(PAG4-19)



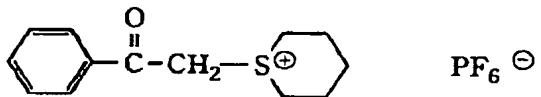
(PAG4-20)



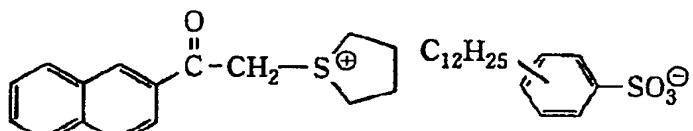
(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)



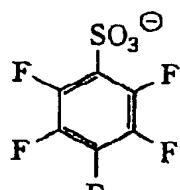
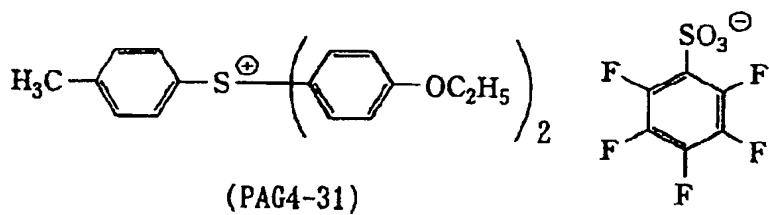
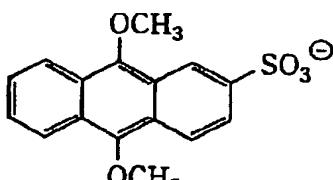
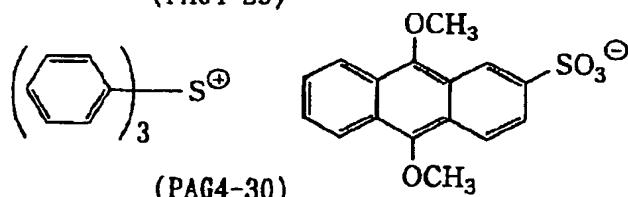
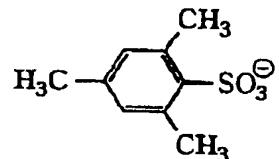
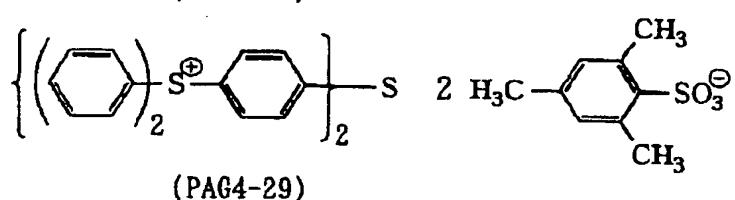
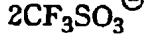
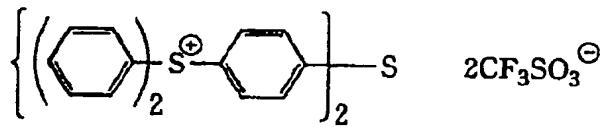
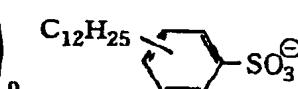
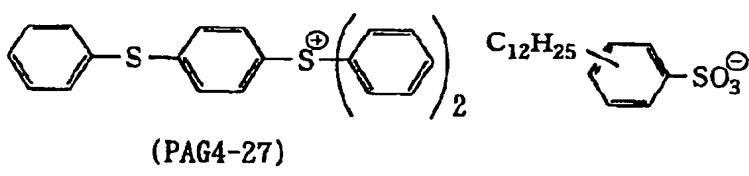
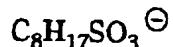
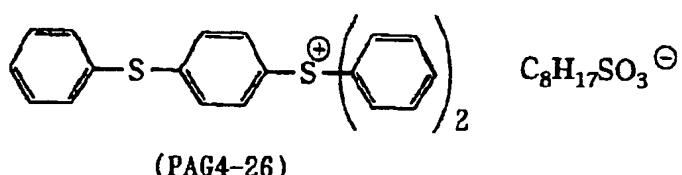
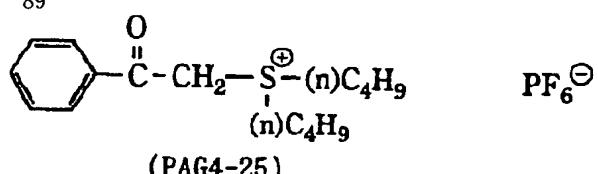
(PAG4-24)

【0120】

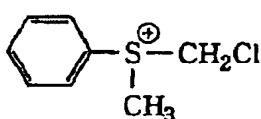
【化57】

89

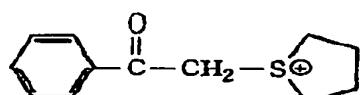
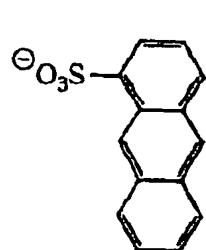
90



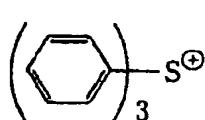
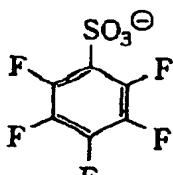
【0121】
【化58】



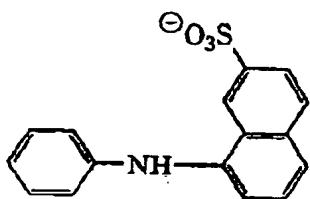
(PAG4-32)



(PAG4-33)

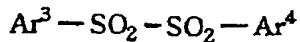


(PAG4-34)

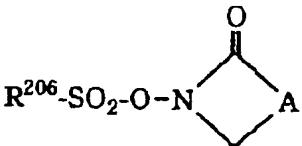


20

*



(PAG5)



(PAG6)

【0125】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ

30 ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

【化60】

(47) 91
92

* 【0122】一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

10 【0123】(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体または一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0124】

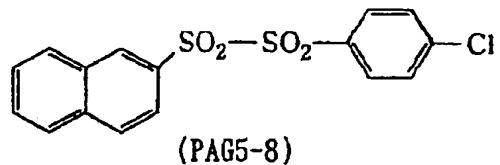
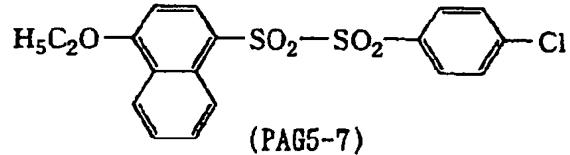
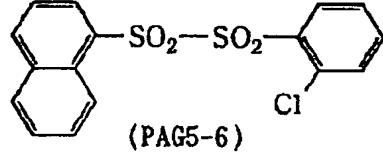
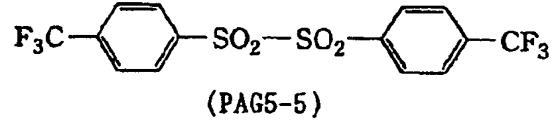
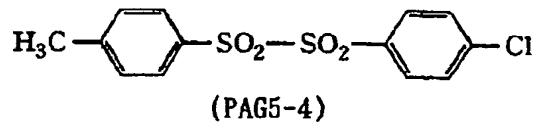
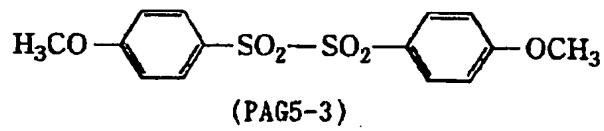
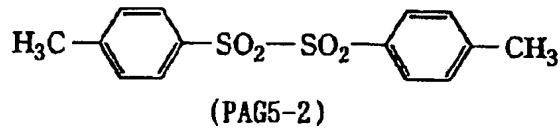
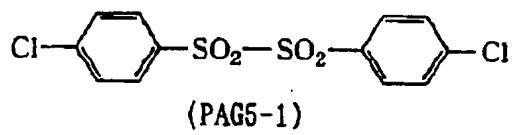
【化59】

(48)

93

特開2000-89463

94



【0127】

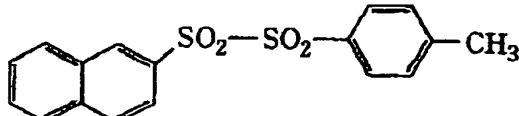
【化61】

(49)

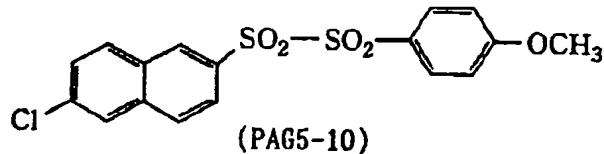
特開2000-89463

95

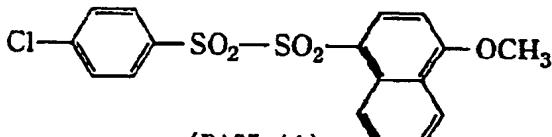
96



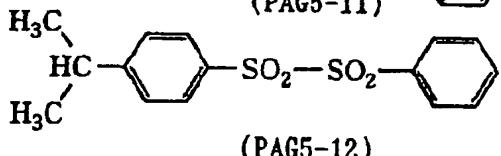
(PAG5-9)



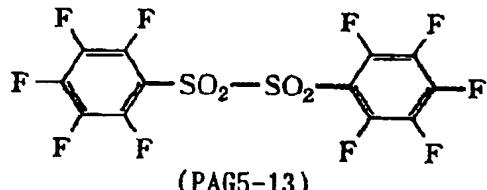
(PAG5-10)



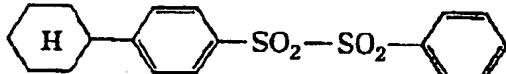
(PAG5-11)



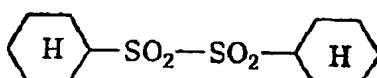
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



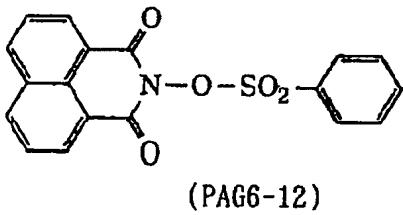
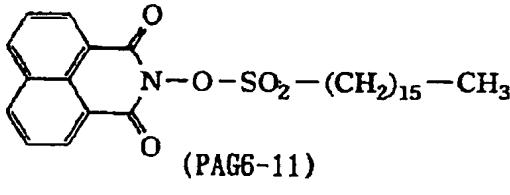
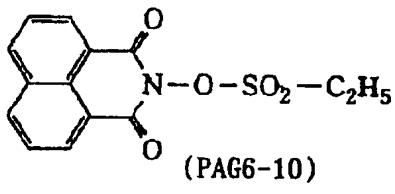
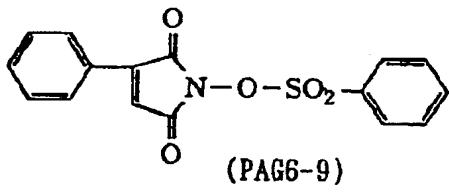
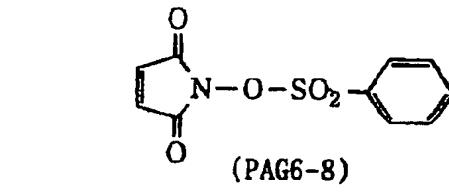
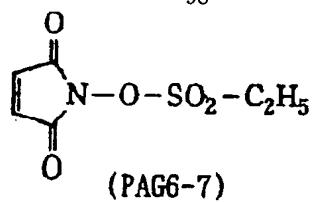
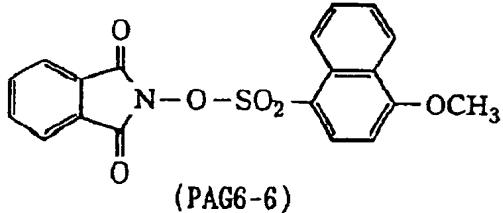
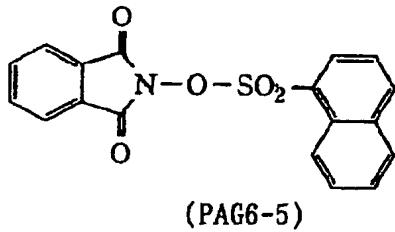
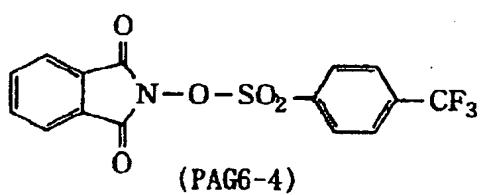
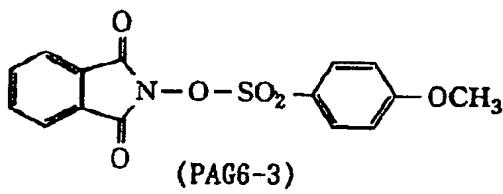
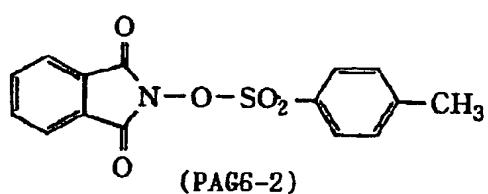
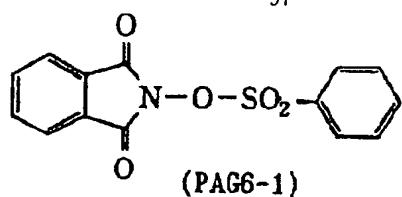
(PAG5-15)

【0128】

【化62】

(50)

特開2000-89463



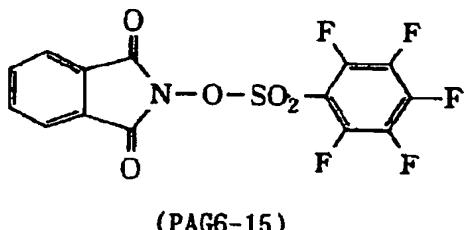
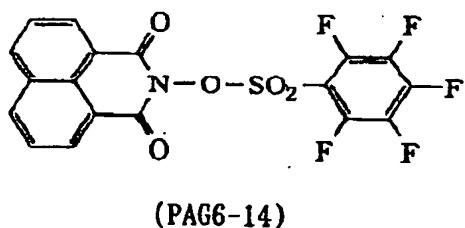
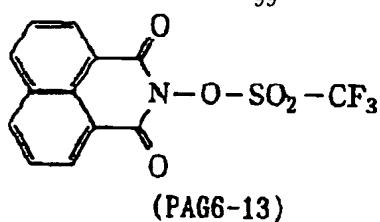
40 【0130】

【化64】

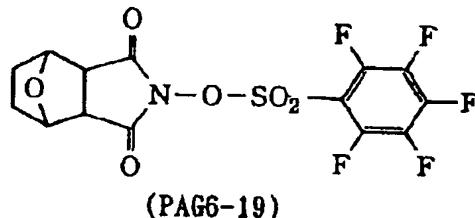
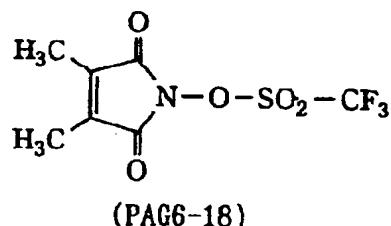
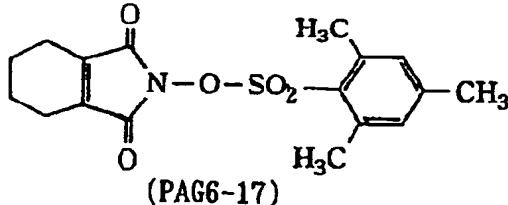
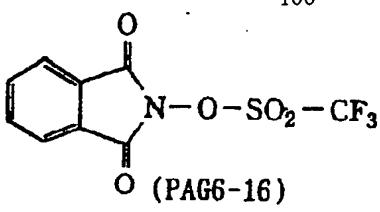
【0129】
【化63】

(51)

特開2000-89463



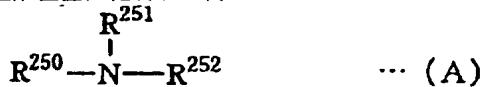
【0131】
【化65】



- 【0132】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.01重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にペーク）マージンが狭くなり好ましくない。
- 【0133】[4] 本発明で用いる（D）成分の含窒素塩基性化合物について説明する。本発明の含窒素塩基性化合物としては、例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-12

101

3030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5, 525, 453号、USP5, 629, 134号、USP5, 667, 938号等に記載の含窒素塩基性化合物を用いることができる。本発明で用いる含窒素塩基性化合物の好ま*



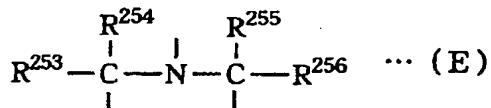
ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

102

* しい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0134】

【化66】



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0135】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーソル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフ

オリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 1-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-ア

ミノエチル) ピペラジン、N-(2-アミノエチル) ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル) ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル) モルフォリン等が挙げられる。更に特に好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0136】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0137】〔5〕次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(E)フッ素系界面活性剤とシリコン系界面活性剤について説明する。本発明の感光性樹脂組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤のいずれか、あるいは両方を含有することができる。これらの(E)界面活性剤として、例えば特開昭62-3663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシリコサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤とし

て用いることができる。これらの界面活性剤のうち、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

【0138】(E)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.01重量部~2重量部、好ましくは0.01重量部~1重量部である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0139】本発明のポジ型感光性樹脂組成物が、前記記載の現像欠陥に対しなぜ特異的に優れるのかはよくわかつていないが、(D)含窒素塩基性化合物と特定の(E)界面活性剤の組み合わせにより発現したものと思われる。例えば(D)含窒素塩基性化合物と本発明以外の界面活性剤の組み合わせ、例えばノニオン系の界面活性剤などとの組み合わせでは、現像欠陥は解消されない。

【0140】〔5〕本発明に使用されるその他の成分本発明の組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明で使用される酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば上記一般式(XII)、(XIII)で示される酸分解性基を少なくとも1個有する分子量3,000以下の低分子化合物である。特に220nm以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)に記載されているコール酸誘導体の様な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~50重量%が好ましく、より好ましくは5~40重量%、更に好ましくは10~35重量%の範囲である。

【0141】本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)成分の樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0142】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0143】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-

テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシーピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4' -ビフェニルテトロール、4, 4' -チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルスルフオキシド、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルスルファン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシリレン等を挙げることができる。

【0144】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0145】露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベ

ンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0146】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0147】上記溶媒に上記以外の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0148】上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路

素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで、塗布後に乾燥・塗膜形成させるため加熱処理を行うことが好ましい。この加熱処理により前記成分（B）成分の樹脂と（C）成分の化合物が架橋構造を形成する。ここで、加熱温度としては80°C以上が好ましく、より好ましくは100°C以上、更に好ましくは120～160°Cであり、加熱時間としては好ましくは30秒以上、より好ましくは1分以上、更に好ましくは1分～10分である。また、露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0149】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0150】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。合成例1～5ではポジ型レジスト組成物に使用する（C）成分の化合物を合成した。合成例6～25では同組成物に使用する（B）成分の樹脂（p-1～p-20）を合成した。合成例で合成した（C）成分の化合物は既に例示例挙した化学式の中から選択した。（B）成分の樹脂（p-1～p-20）は、既に例示例挙した繰り返し単位を共重合させた。合成で選択した（C）成分の化合物及び繰り返し単位は、例示例挙した化学式に付記してある記号（d5, a3等）を引用する形で表示する。

【0151】【合成例1（C）成分の化合物例（d5）の合成】NaH（含量60%）16.0g（0.40モル）をN₂、N-ジメチルアセトアミド200mlに分散し、これに2,2-ビス（4-ヒドロキシクロヘキシル）プロパン48.0g（0.20モル）を室温にて添加し、更に2-クロロエチルビニルエーテル42.6g

（0.40モル）を30分かけて滴下した。その後100°Cにて5時間加熱攪拌した。放冷後、反応混合物を水1.5L中に投入し、酢酸エチル500mlにて抽出した。抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。乾燥した酢酸エチル溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル=4/1）にて精製し、無色液体39.7gを得た。NMR測定により、この固体が（C）成分の化合物例（d5）であることを確認した。

10 【0152】【合成例2（C）成分の化合物例（d35）の合成】合成例1の2,2-ビス（4-ヒドロキシクロヘキシル）プロパンの代わりに、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン39.2g（0.20モル）を使用し、その他は合成例1と同様にして無色液体34.2gを得た。NMR測定により、この固体が（C）成分の化合物（d35）であることを確認した。

【0153】【合成例3（C）成分の化合物例（d39）の合成】合成例1の2,2-ビス（4-ヒドロキシクロヘキシル）プロパンの代わりに、1,3-ジヒドロキシアダマンタン33.6g（0.20モル）を使用し、その他は合成例1と同様にして無色液体31.5gを得た。NMR測定により、この液体が（C）成分の化合物（d39）であることを確認した。

【0154】【合成例4（C）成分の化合物例（d20）の合成】イソホロンジイソシアネート44.5g（0.20モル）をジオキサン200mlに溶解し、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル35.2g（0.40モル）を添加した。更に触媒として、ジブチル錫ラウリルエステル0.2gを添加し、100°Cにて5時間加熱攪拌した。放冷後、反応混合物を水1.5L中に投入し、酢酸エチル500mlにて抽出した。抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。乾燥した酢酸エチル溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル=3/1）にて精製し、白色固体48.6gを得た。NMR測定により、この固体が（C）成分の化合物例（d20）であることを確認した。

【0155】【合成例5（C）成分の化合物例（d31）の合成】5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸36.4g（0.20モル）、2-ヒドロキシエチルビニルスルホン54.5g（0.40モル）をTHF300mlに溶解した。この溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド82.5gのTHF100ml溶液を1時間かけて滴下した。室温にて3時間攪拌し、更に50°Cにて3時間攪拌した後、析出した固体を濾過した。濾液のTHF溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル=4/1）にて精製して、白色固体52.4gを得た。NMR測定により、この固体が（C）成分の化合物例（d31）であることを確認した。

ることを確認した。

【0156】[合成例6 ((a2) / (a7) の構造単位を有する(B)成分の樹脂(p-1)の合成)] 六塩化タンゲステン0.40g(0.001モル)を秤取し、窒素気流下クロロベンゼン200mlで溶解した。これにトリエチアルミニウムの15%トルエン溶液2.28g(0.003モル)を窒素気流下、搅拌しながら滴下し、更に2-カルボメトキシノルボルネン152g(1.00モル)のクロロベンゼン溶液300mlを添加した。その後30°Cにて20時間搅拌を続けた。反応溶液をメタノール4L中に搅拌しながら投入し、ポリマーを析出させた。生成したポリマーを濾別し減圧下、40°Cにて乾燥し144gを得た。このポリマーをTHF500mlに溶解し、触媒としてPd/C(10%Pd)5gを添加した。更にヒドラジン1水和物80gのエタノール100ml溶液を添加し、80°Cにて5時間、加熱搅拌した。触媒を濾別後、反応溶液をメタノール3L中に搅拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。

* 表1. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	繰り返し構造単位 (モル%比)	重量平均分子量
7	(p-2)	(a3) / (a34) (50 / 50)	7.4 × 10 ³
8	(p-3)	(a4) / (a33) (40 / 60)	6.5 × 10 ³
9	(p-4)	(a12) / (a30) (50 / 50)	8.3 × 10 ³
10	(p-5)	(a14) / (a43) (60 / 40)	9.6 × 10 ³
11	(p-6)	(a15) / (a29) (50 / 50)	8.6 × 10 ³
12	(p-7)	(a16) / (a32) / (a34) (30 / 35 / 35)	7.3 × 10 ³
13	(p-8)	(a15) / (a37) (50 / 50)	12.2 × 10 ³

【0160】[合成例14 ((a48) / (a51) の構造単位を有する(B)成分の樹脂(p-9)の合成)] 塩化パラジウム0.50gとAgBF4 1.1gをアセトニトリル40ml中、室温にて1時間搅拌した。析出した固体を濾別した後、反応溶液を濃縮した。これに無水エチルエーテルを添加し、析出した黄色固体を濾別後、更にアセトニトリル/エチルエーテルにて再結晶することにより、付加重合触媒[Pd(MeCN)₆] (BF₄)⁻ 21.1gを得た。同触媒1.0gをニトロメタン溶液200mlに溶解し、更に2-カルボメトキシノルボルネン30.4g(0.20モル)を添加した。その後室温にて24時間搅拌を続けた。反応溶液を減圧下濃縮し、得られたポリマーを更にアセトニトリルにて十分に洗浄した。乾燥後、このポリマーをメタノール200ml中に分散し、25%テトラメチルアンモニウムOH塩の水溶液を36.5gを添加し、5時間加熱環流させ

* 【0157】生成したポリマーを濾別し減圧下、40°Cにて乾燥し142gを得た。このポリマー15.4gをメタノール200ml中に分散し、25%テトラメチルアンモニウムOH塩の水溶液を18.3gを添加し、5時間加熱環流させた。反応液をメタノール/イオン交換水で希釈し、濃塩酸にて中和させた。析出したポリマーを濾別し、イオン交換水で十分に水洗した後、減圧下、40°Cにて乾燥した。白色の樹脂((B)成分の樹脂(p-1)) 13.5gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で5.4 × 10³であり、NMR測定を行った結果、(a2) / (a7)の構造単位の比率がモル比で55/45であることを確認した。

【0158】[合成例7～13 ((B)成分の樹脂(p-2)～(p-8)の合成)] 以下、合成例1と同様にして(B)成分の樹脂(p-2)～(p-8)を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表1に示す。

【0159】

【表1】

た。反応液をメタノール/イオン交換水で希釈し、濃塩酸にて中和させた。

【0161】析出したポリマーを濾別し、イオン交換水で十分に水洗した後、減圧下、40°Cにて乾燥した。白色の樹脂((B)成分の樹脂(p-9)) 26.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で8.4 × 10³であり、NMR測定を行った結果、(a48) / (a51)の構造単位の比率がモル比で52/48であることを確認した。

【0162】[合成例15～20 ((B)成分の樹脂(p-10)～(p-15)の合成)] 以下、合成例14と同様にして(B)成分の樹脂(p-10)～(p-15)を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表2に示す。

【0163】

【表2】

表2. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	繰り返し構造単位 (モル%比)	重量平均分子量
15	(p-10)	(a49) / (a51) (50 / 50)	9.4 × 10 ³
16	(p-11)	(a50) / (a51) (55 / 45)	8.6 × 10 ³
17	(p-12)	(a48) / (a53) (50 / 50)	8.2 × 10 ³
18	(p-13)	(a50) / (a54) (50 / 50)	7.8 × 10 ³
19	(p-14)	(a55) / (a59) (50 / 50)	6.9 × 10 ³
20	(p-15)	(a51) / (a55) / (a71) (35 / 30 / 35)	9.5 × 10 ³

【0164】【合成例21 ((a46) / (b14) の構造単位を有する(B)成分の樹脂(p-16)の合成)】ノルボルネン47.1g(0.50モル)/無水マレイン酸49.0g(0.50モル)をTHF300mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、65℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)1.0gを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々1.0gを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水4Lに激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥した。このポリマー19.2gをN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、シクロヘキサンオール11.0g(0.11モル)及びピリジン23.7g*

* (0.30モル)を添加し、90℃にて3時間加熱攪拌した。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。

【0165】得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥した結果、白色樹脂27.5gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で14.5 × 10³であった。またNMR測定を行った結果、(a46) / (b14)の構造単位の比率がモル比で50/50であることを確認した。

20 【合成例22～25((B)成分の樹脂(p-17)～(p-20)の合成)】以下、合成例21と同様にして(B)成分の樹脂(p-17)～(p-20)を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表3に示す。

【0166】

表3. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	使用したモノマー (モル%比)	重量平均分子量
22	(p-17)	(a49) / (b14) (50 / 50)	15.4 × 10 ³
23	(p-18)	(a71) / (b13) (50 / 50)	19.6 × 10 ³
24	(p-19)	(a49) / (a55) / (b14) (25 / 25 / 50)	17.8 × 10 ³
25	(p-20)	(a56) / (b13) / (c1) (35 / 35 / 30)	14.9 × 10 ³

【0167】実施例1～7、比較例1～4

(感光性樹脂組成物の調製) 感光性樹脂成分を調製するに当たって、表4に記載した成分、即ち、合成例で合成した樹脂(成分(B))、化合物(成分(C))、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート(PAG-1)(成分(A))、含窒素塩基性化合物(成分(D))、界面活性剤(成分(E))、及び溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの各成分を用いた。各成分を混合後、0.1μmのテフロンフィルターにより濾過して感光性樹脂組成物を調製した。用いられた場合の各成分の量は、下記の通りである。

(B)樹脂	9 g
(C)化合物	1 g
(A)トリフェニルスルホニウムトリフレート	0.10 g
(D)含窒素塩基性化合物	0.04 g
(E)界面活性剤	0.05 g
溶剤	57.4 g

このように調製された感光性樹脂組成物につき、下記方法により現像欠陥数及びレジストの画像性能を評価した。評価結果を表5に示した。

【0168】(現像欠陥数の評価方法)

(1) 現像欠陥数-I

感光性樹脂組成物をスピンドルコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.50μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリーンした後、乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA2112機(KLAテクニカル(株)製)により現像欠陥数を測定した(Threshold1 50 2、Pixel Size=0.39)。

(2) 現像欠陥数-II

上記(1)現像欠陥数-Iにおいて、露光しない以外は、加熱、現像、リンス、乾燥したサンプルについて同様に行い現像欠陥数を測定した。

【0169】(画像評価法) 上記(1)現像欠陥数-Iと同様に、 $0.50\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成し、この膜について、露光、加熱、現像、リンス、乾燥した。その後、膜厚を膜厚計により測定し、残膜率(現像後のレジ*

表-4

*スト膜厚/現像前のレジスト膜厚×100)を算出した。さらに、形成された $0.25\mu\text{m}$ ラインパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、プロファイルを調べた。矩形な形状をしているものを○で表し、そうでないものを×で表した。

【0170】

【表4】

	(B)樹脂	化合物(C)	光酸発生剤	添加剤	界面活性剤	溶剤
実施例1	(p-2)	(d5)	PAG-1	N-1	W-1	S-1
実施例2	(p-3)	(d18)	PAG-1	N-2	W-1	S-1
実施例3	(p-6)	(d22)	PAG-1	N-3	W-1	S-1
実施例4	(p-7)	(d5)	PAG-1	N-4	W-2	S-1
実施例5	(p-12)	(d35)	PAG-1	N-1	W-2	S-1
実施例6	(p-15)	(d39)	PAG-1	N-2	W-3	S-1
実施例7	(p-17)	(d42)	PAG-1	N-3	W-3	S-1
比較例1	(p-2)	(d5)	PAG-1	--	--	S-1
比較例2	(p-3)	(d18)	PAG-1	--	W-1	S-1
比較例3	(p-6)	(d22)	PAG-1	N-3	--	S-1
比較例4	(p-7)	(d5)	PAG-1	N-4	W-4	S-1

【0171】表4中の各記号は、下記の通りである。

PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

N-1:ヘキサメチレンテトラミン

N-2:1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-3:1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

N-4:1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタ

ン

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株))

製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)
(フッ素およびシリコーン系)W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化
30 学工業(株)製)(シリコーン系)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
テート

【0172】

【表5】

	現像欠陥-I	現像欠陥-II	残膜率(%)	プロファイル
実施例 1	3	8	99.2	○
実施例 2	4	7	99.6	○
実施例 3	2	5	99.4	○
実施例 4	5	6	99.3	○
実施例 5	0	3	99.8	○
実施例 6	1	4	99.7	○
実施例 7	0	2	99.9	○
比較例 1	70	354	99.2	○
比較例 2	32	132	99.0	○
比較例 3	35	145	99.2	○
比較例 4	8	13	95.2	×

【0173】表5の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、いづれも現像欠陥が極めて少なく、矩形なプロファイルが形成されていた。一方、(D) 含窒素塩基性化合物及び(E) 界面活性剤を用いない比較例1、(E) 界面活性剤を用いたものの、(D) 含窒素塩基性化合物を用いない比較例2、(D) 含窒素塩基性化合物を用いたものの、(E) 界面活性剤を用いない比較例3は、いづれも現像欠陥数が多くつた。比較例4は、界面活性剤として本発明で特定された*

* ものでないものを用いた例であり、現像欠陥は少なかつたが、レジストプロファイルに劣っていた。

【0174】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像欠陥が極めて少なく、しかも特にArFエキシマーレーザー光を露光光源とする場合、良好なパターンプロファイルを示す。このため半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB15 AB16 AC04
AC08 AD03 BC42 BE00 BG00
CB08 CB10 CB41 CB43 CB52
CC04 CC20
4J002 BH001 BK001 CE001 CN031
EB106 ED027 ED057 EH107
EH147 EN048 EN068 EN108
EP027 ER028 EU027 EU028
EU048 EU078 EU118 EU128
EU138 EU186 EU216 EU238
EV047 EV216 EV217 EV296
EY006 EY026 FD020 FD090
FD147 FD200 FD206 FD208
FD310 FD312 FD319 GP03